

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo de Fenómenos de Descoloração em Materiais Poliméricos

Tese de Mestrado

de

Ricardo João Morais de Matos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, S.A.



Orientador na FEUP: Professora Margarida Bastos

Orientador na TMG Automotive: Engenheira Isabel Dias



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

julho de 2015

Agradecimentos

À Professora Margarida Bastos, orientadora na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela disponibilidade, ajuda e orientação dada ao longo da realização desta dissertação.

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, pela oportunidade de realizar o estágio de dissertação nesta empresa.

À Engenheira Isabel Dias, orientadora na empresa, por todo o apoio, conhecimentos transmitidos, dedicação e ânimo, mesmo quando as dificuldades teimavam em aparecer.

Ao Professor Adélio Mendes, pela disponibilidade e prontidão em ajudar no que fosse necessário.

À Joana Ângelo, pela ajuda imprescindível, disponibilidade e pelo apoio prestado.

À Flávia Lobo, pelo apoio incansável, conhecimentos transmitidos e assistência na realização deste projeto.

Ao Hélder Sousa, colega de estágio, por toda ajuda e companheirismo demonstrado ao longo deste semestre.

Ao Doutor César Águia, Engenheira Irene, Engenheira Alexandrina, Sr. Albino, Marisa, Glória Silva, Ana Ferreira, Ana Costa, Sr. Jorge, Maria José e aos restantes funcionários da TMG Automotive por toda a assistência, conhecimentos transmitidos e apoio na realização desta dissertação.

Ao Ricardo Costa, Mafalda Koppensteiner, Sara Severo, Pedro Cordeiro, Pedro Silva, João Costa, Nuno Delduque, Flávio Pereira, Bruno Sousa, Amadeu Rocha, Tiago Ferreira, Bruno Magalhães, João Monteiro, Anabela Silva, Joana Parchão, Ana Leitão, Ana Rita Campos e Tiago Andrade pelo apoio incondicional, conselhos e amizade.

Aos meus pais, João Oliveira e Maria Morais, e à minha irmã, Francisca Matos, pelo esforço, apoio, motivação e paciência demonstrada ao longo dos cinco anos de curso, em especial nos últimos seis meses.

A todos um Muito Obrigado!

Resumo

A presente dissertação foi realizada na empresa TMG Automotive e teve como objetivo o estudo de fenómenos de descoloração, nomeadamente amarelecimento e avermelhamento, de materiais poliméricos, como PVC e PUR, utilizados no revestimento do interior de automóveis.

Procedeu-se à otimização de um método de ensaio interno da empresa, para avaliação da capacidade de descoloração de uma dada amostra, com vista à eliminação do uso de monóxido de azoto (NO) engarrafado, para tal usando um balão de duas tubuladuras, 400 mL de volume de água no banho-maria e tempo de ensaio de 45 minutos.

Realizaram-se diversos ensaios que visaram estabelecer uma correlação entre a tendência de descoloração de diversos antioxidantes fenólicos, a sua estabilidade oxidativa e estabilidade térmica. Inicialmente estudou-se a capacidade de descoloração dos antioxidantes fenólicos expondo-os a uma atmosfera rica em NO₂, estudando também o efeito da presença de um meio alcalino, tendo-se verificado que os antioxidantes com maior descoloração foram os com estrutura química igual ao Songnox 1010. Posteriormente determinou-se o tempo de indução oxidativa (*OIT*) de soluções de antioxidante em plastificante, sendo que os antioxidantes que apresentaram maior descoloração registaram menores valores de *OIT*. Procedeu-se também à incorporação de dois antioxidantes fenólicos diferentes na formulação de compactas de PVC, e avaliou-se a sua propensão à descoloração, e o seu desempenho em termos de envelhecimento térmico. Constatou-se que estas propriedades apresentam relação inversa.

Utilizando a caracterização por espectroscopia no infravermelho (*FT-IR*) e as respetivas segundas derivadas em absorvância, procurou-se estabelecer uma correlação entre o avermelhamento e redução do mesmo, e ligações específicas dos compostos cromóforos com tonalidade vermelha, tendo-se verificado o aumento destas ligações com o aumento do avermelhamento e vice-versa.

Com o objetivo de melhor compreender o fenómeno de descoloração e as condições reais em que este ocorre, colocaram-se diferentes amostras poliméricas no armazém da empresa, na zona de cargas e descargas, tendo-se verificado tanto amarelecimento como avermelhamento das amostras. Realizaram-se também ensaios numa câmara de fluxo contínuo de dióxido de azoto (NO₂), com o objetivo de determinar quais as condições de temperatura, humidade relativa e concentração de NO₂ que mais intensificam a descoloração dos materiais poliméricos. Contudo não foi possível determinar estas condições, tendo-se apenas comprovado a eficiência da instalação na descoloração de materiais poliméricos.

Palavras Chave (Tema): Descoloração, materiais poliméricos, antioxidantes fenólicos, dióxido de azoto, espectroscopia

Abstract

This work was done at TMG Automotive and its purpose was to study the discoloration, mainly yellowing and pinking, of polymeric materials, for example PVC and PUR, used in automotive interiors.

Initially the optimization of an internal experimental method was performed, in order to replace the use of nitric oxide (NO) bottle, and with the target of evaluating how susceptible a given sample was to become pink. This optimization considered a double opening flask, 400 mL of water-bath and an experimental time of 45 minutes.

Several experiments were performed in order to establish a correlation between the capacity for discoloration of various phenolic antioxidants, their oxidative stability and thermal stability. Initially the discoloration of phenolic antioxidants was studied by exposing them to a NO₂ rich atmosphere, also studying the effect of an alkaline medium, resulting in a highest discoloration by the antioxidants with a chemical structure equal to the one as Songnox 1010. The oxidative induction time (OIT) of antioxidants in plasticizer solutions was then determined, where it was verified that the antioxidants with higher discoloration had smaller OIT values. Further to this study, two phenolic antioxidants were incorporated in a PVC compact formulation, and the level of pinking and their heat ageing performance were evaluated. It was found that these properties have an inverse relationship.

Using infrared spectroscopy (FT-IR) and the respective second derivative in absorbance, a correlation between pinking and its reduction, and specific chemical bonds from chromophors with pinked coloration was established. It was verified the increase of these bonds with the increase of pinking coloration and vice-versa.

For a better understanding of the discoloration phenomenon and the real conditions in which it occurs, PVC and PUR samples were placed at the trucks' loading area in the company's warehouse, where it was verified both yellowing and pinking of the samples. Experiments were also performed in a nitrogen dioxide (NO₂) continuous flow chamber, with the purpose to determine which conditions of temperature, relative humidity and concentration of NO₂ promote the discoloration of polymeric materials. However it was not possible to determine these conditions, having only proved the efficiency of the installation in discoloring polymeric materials.

Keywords (Subject): Discoloration, polymeric materials, phenolic antioxidants, nitrogen dioxide, spectroscopy

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	4
1.3	Contributos do Trabalho	5
1.4	Organização da Tese.....	5
2	Estado da Arte.....	6
2.1	Produção de materiais à base de PVC.....	6
2.2	Compostos Fenólicos	8
2.2.1	Antioxidantes Fenólicos	8
2.3	Fatores preponderantes na descoloração	9
2.3.1	Óxidos de azoto (NO_x)	9
2.3.2	Alcalinidade e presença de aminas	10
2.3.3	Radiação Solar e Humidade	11
3	Materiais e Métodos.....	12
3.1	Testes Laboratoriais	12
3.1.1	Indução da descoloração na presença de NO_x (TMG 340)	12
3.1.2	Indução da descoloração na presença de NO_x e Amina (TMG 332).....	12
3.1.3	Indução da descoloração em meio aquoso (TMG 357)	13
3.1.4	Método para avaliar reatividade de antioxidantes	14
3.1.5	Envelhecimento Térmico	15
3.1.6	Ensaio de descoloração em condições reais	15
3.1.7	Ensaio em câmara de fornecimento contínuo de NO_2	16
3.2	Técnicas de Caracterização.....	17
3.2.1	Espectrofotometria - Medição de cor	17
3.2.2	Espectroscopia no Infravermelho	19
3.2.3	Calorimetria de Varrimento Diferencial e Tempo de Indução Oxidativa	20
3.2.4	Câmara de Radiação Ultravioleta (UV)	21
4	Resultados e Discussão	22

4.1	Indução da descoloração em meio aquoso - Otimização do método de ensaio (TMG 357)	22
4.2	Estudo de propriedades dos antioxidantes fenólicos	26
4.2.1	Avaliação da Reatividade de Antioxidantes Fenólicos	26
4.2.2	Avaliação da Estabilidade Oxidativa dos Antioxidantes Fenólicos	32
4.2.3	Incorporação de Antioxidantes Fenólicos na Formulação de Materiais Poliméricos	33
4.3	Estudo das estruturas químicas de compostos que causam o avermelhamento .	35
4.4	Estudo das condições naturais que conduzem à descoloração.....	39
4.4.1	Ensaio em condições reais no armazém da TMG Automotive	39
4.4.2	Ensaio em câmara de fluxo contínuo de NO ₂	41
5	Conclusões.....	43
6	Avaliação do Trabalho Realizado	44
6.1	Objetivos Realizados	44
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	44
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	44
6.4	Apreciação final.....	45
	Referências	46
Anexo 1	Determinação da quantidade mássica de antioxidante fenólico necessária ..	50
Anexo 2	Produção de filmes de materiais de PVC.....	51
Anexo 3	Espetros no Infravermelho (FT-IR)	52
Anexo 4	Ensaio no armazém com materiais de TPE.....	55
Anexo 5	Estudo de reparação de materiais que sofreram avermelhamento	56
Anexo 6	Método de deteção de compostos fenólicos	58
Anexo 7	Estudo relativo à evolução do avermelhamento.....	59

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do: a) cloreto de vinilo; b) policloreto de vinilo (adaptado de [5]).	1
Figura 2. Estrutura molecular do: a) uretano; b) poliuretano (adaptado de [9]).	2
Figura 3. Esquematização da organização das diferentes camadas dos materiais poliméricos do tipo Pelgon PVC.	3
Figura 4. Exemplo de um material polimérico avermelhado.	3
Figura 5. Esquematização parcial da máquina de recobrimento (adaptado de [14]).	7
Figura 6. Gama de Temperaturas para os principais tipos de estabilizante (adaptado de [15]).	8
Figura 7. Mecanismo de desativação de radicais livres utilizando compostos fenólicos (adaptado de [16]).	9
Figura 8. Mecanismo da reação entre compostos fenólicos e NO_2 (adaptado de [19]).	10
Figura 9. Mecanismo da reação entre compostos fenólicos e HALS (adaptado de [16,17]).	11
Figura 10. Método experimental TMG 340: a) Seringa com NO_x ; b) reator; c) provetes.	13
Figura 11. Instalação do teste experimental TMG 357.	14
Figura 12. Representação da injeção de NO_x no método para avaliar reatividade de antioxidantes.	15
Figura 13. a) interior de uma das caixas; b) localização das caixas no armazém da TMG Automotive.	16
Figura 14. Esquematização da instalação experimental para estudos de fenómenos de descoloração de materiais com fornecimento contínuo de NO_2 (adaptado de [26]).	16
Figura 15. Diagrama de cores utilizado no método de CIELab (adaptado de [28]).	17
Figura 16. Esquematização gráfica do processo de obtenção do OIT (adaptado de [36]).	20
Figura 17. Estrutura do antioxidante fenólico Irganox 1010.	22
Figura 18. Variação do avermelhamento do material em função do tempo de exposição aos vapores de NO_2 gerados in situ.	23
Figura 19. Variação do avermelhamento do material com a concentração de nitrito de sódio utilizada.	23
Figura 20. Variação do avermelhamento do material com a temperatura de ensaio.	24
Figura 21. Variação do avermelhamento do material em função do volume de água do banho.	24
Figura 22. Variação do avermelhamento em função da posição da amostra.	25
Figura 23. Variação do avermelhamento em função do tipo de balão utilizado.	25
Figura 24. Comparação entre uma amostra padrão e uma amostra obtida pelas condições otimizadas.	26

Figura 25. Valores de OIT obtidos para as diferentes combinações de plastificante e antioxidante fenólico.	32
Figura 26. Estruturas generalizadas de alguns dos compostos responsáveis pelo avermelhamento (adaptado de [39,41,42]).	37
Figura 27. Evolução do avermelhamento e dos valores de d2Adv2 ao longo do ensaio que terminou com a exposição das amostras ao sol.	37
Figura 28. Evolução do avermelhamento e dos valores de d2Adv2 ao longo do ensaio que terminou com a exposição das amostras à radiação UV.	38
Figura 29. Diferentes amostras para cada uma das situações exploradas: padrão, após 24 h TMG 340, após 48 h TMG 340, após 72 h TMG 340, após 12 h ao sol e após 6 h na câmara UV.	38
Figura 30. Variação de avermelhamento de amostras de material de PVC, tipo Garmex, no armazém.	39
Figura 31. Variação de amarelecimento de amostras de material de PVC, tipo Garmex, no armazém.	39
Figura 32. Variação de avermelhamento de amostras de material de PVU, tipo Pelgon, no armazém.	40
Figura 33. Variação de amarelecimento de amostras de material de PVU, tipo Pelgon, no armazém.	40
Figura 34. a) Songnox 1010 + DABCO 33-LV antes do ensaio; b) Songnox 1010 + DABCO 33-LV após o ensaio.	41
Figura 35. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registo ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo ao avermelhamento das amostras do subcapítulo 4.3.	52
Figura 36. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registo ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo à redução do nível de vermelho por exposição à luz natural das amostras do subcapítulo 4.3.	53
Figura 37. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registo ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo à redução do nível de vermelho por exposição à radiação UV das amostras do subcapítulo 4.3.	54
Figura 38. Variação de avermelhamento de amostras de material de TPE, no armazém.	55
Figura 39. Variação de amarelecimento de amostras de material de TPE, no armazém.	55
Figura 40. Evolução do avermelhamento para o mesmo material, no qual foram aplicadas diferentes soluções.	56
Figura 41. Mecanismo de reação proposto para a deteção de compostos fenólicos (retirado de [24]).	58
Figura 42. a): amostras antes da realização do ensaio; b): amostras após a realização do ensaio.	58
Figura 43. Evolução do nível de avermelhamento ao longo das diferentes etapas do processo.	59

Índice de Tabelas

Tabela 1. Tipos de Aditivos e a respetiva função (adaptado de [14]).	7
Tabela 2. Correlação entre ΔE^* e o grau de alteração de cor (adaptado de [30]).	18
Tabela 3. Principais características dos diferentes antioxidantes fenólicos estudados.	27
Tabela 4. Fenómenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 1010, Irganox 1010 e ADK STAB AO-60.	29
Tabela 5. Fenómenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 3114 e Lowinox CA22.	30
Tabela 6. Fenómenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 1790 e Cyanox 1790.	31
Tabela 7. Avermelhamento das amostras com acabamento PUR pelos métodos TMG 340, TMG 332 e TMG 357, e diferença total de cor referente aos envelhecimentos térmicos.	34
Tabela 8. Amarelecimento das amostras sem acabamento PUR pelos métodos TMG 340, TMG 332, e diferença total de cor referente aos envelhecimentos térmicos.	35
Tabela 9. Resultados relativos aos ensaios em câmara de NO_2 com o material de PVU.	42
Tabela 10. Características dos diferentes antioxidantes fenólicos utilizados e a respetiva quantidade mássica necessária.	50
Tabela 11. Teor de antioxidante fenólico nos diferentes plastissóis.	51

Notação e Glossário

x	Diferença de caminho ótico	
A	Absorvância	
c	Concentração	% ou ppm
l	Distância percorrida pela radiação	m
T	Transmitância	%
$\bar{\nu}$	Número de onda	cm^{-1}
P_{garrafa}	Pressão da garrafa de NO	atm
P_{reator}	Pressão do reator	atm
$V_{\text{injeção}}$	Volume da injeção de NO _x	mL
$V_{\text{ocupado pelo NO}_2}$	Volume ocupado pelo NO ₂ no reator	mL
n_{AO_x}	Quantidade de substância de antioxidante	mol
R	Constante dos gases ideais	$\text{L} \cdot \text{atm} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$
T_{reator}	Temperatura do reator	K
M_{AO_x}	Massa molar de antioxidante	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{AO_x}	Massa de antioxidante	g
a^*	Coordenada de cor: tonalidade	
b	Coordenada de cor: saturação	
L^*	Coordenada de cor: luminosidade	

Letras gregas

Δ	Diferença
$\xrightarrow{\Delta}$	Aplicação de calor numa reação química
h	Constante de Planck
ν	Frequência da Radiação
ω	Frequência angular
ϵ	Coeficiente de absorção molar

Lista de Acrónimos

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CIE	<i>Comission Internationale de L'Eclairage</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FT-IR	<i>Fourier Transform - Infrared Spectroscopy</i>
H ₃ PO ₄	Ácido ortofosfórico
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizer</i>
HCl	Ácido clorídrico
N ₂	Azoto
NaNO ₂	Nitrito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NO	Monóxido de azoto
NO ₂	Dióxido de azoto
NO _x	Óxidos de azoto
O ₂	Oxigénio
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>
OH [·]	Radicais hidroxilo
OIT	<i>Oxygen Induction Time</i>
P [·]	Radicais macroalquilo
POO [·]	Radicais macroperoxilo
PUR	Poliuretano

PVC	Policloreto vinilo
SGIDI	Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPE	Elastómero termoplástico
TPU	Poliuretano termoplástico
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O setor automóvel é, em Portugal, um dos grupos económicos mais relevantes, não só devido às receitas geradas, exportações e número de empregos que alberga, mas também devido ao facto de ser um setor em constante evolução e inovação tecnológica. Este representava em 2012, 3,8 % das empresas a nível nacional, bem como 5,6 % do volume de negócios, 3,9 % da população empregada e 31,9 % das exportações^[1]. Em particular, também em 2012, as empresas envolvidas na fabricação de componentes e acessórios automóveis, grupo em que se insere a TMG Automotive, representavam apenas 1,8 % das empresas do setor automóvel, contudo representaram também 21,3 % do volume de negócios e 22,5 % da empregabilidade, deste mesmo setor^[1].

A TMG Automotive, é uma empresa produtora de materiais para revestimento do interior de automóveis, que usa como matérias-primas o policloreto de vinilo (PVC), o poliuretano (PUR) e os elastómeros termoplásticos (TPE). Os estudos realizados nesta dissertação envolveram todas estas matérias-primas, com ênfase no PVC e PUR.

O PVC [CAS N°. 9002-86-2] foi, em 2013, o terceiro termoplástico com maior procura no mundo, não sendo contudo dos termoplásticos com maior procura na indústria automóvel^[2]. São inúmeras as aplicações do PVC, sendo as mais importantes em tubagens e junções, ocupando atualmente 43 % da produção, e em perfis de janelas, que ocupam 18 % da produção. O PVC plastificado, usado pela TMG Automotive, compreende apenas 6 % da produção^[3]. Na Figura 1 encontram-se representadas as estruturas moleculares do cloreto de vinilo (Figura 1a), C_2H_3Cl , monómero do PVC (Figura 1b), $(C_2H_3Cl)_n$, sendo que n varia entre 700 e 1500^[4].

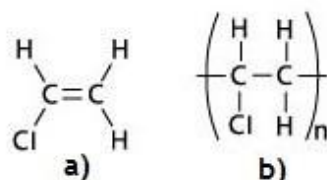


Figura 1. Estrutura molecular do: a) cloreto de vinilo; b) policloreto de vinilo (adaptado de [5]).

Apesar de ser considerado um produto da indústria da petroquímica, apenas 43 % da sua constituição em massa é derivada desta, tendo os restantes 57 %, correspondentes ao cloro, com origem no cloreto de sódio^[6]. Mesmo esta dependência dos produtos petrolíferos pode-se

tornar obsoleta face ao aumento do uso do etileno, proveniente da cana de açúcar, na produção de PVC^[6].

O uso do PVC plastificado na indústria automóvel advém não apenas do baixo custo de produção e da facilidade em ser manipulado (moldado, injetado, extrudido, etc.), mas também nas propriedades que lhe podem ser atribuídas através da incorporação de aditivos^[7]. Contudo apresenta desvantagens como a fácil degradação oxidativa e reação à radiação ultravioleta (UV), bem como o facto de ser limitado em termos de capacidade térmica, de ocorrer a formação de ácido clorídrico (HCl) através da decomposição térmica e de possuir uma densidade muito superior aos restantes plásticos^[7].

O PUR foi, em 2012, o quarto termoplástico com maior procura no mundo, sendo aquele com a segunda maior procura na indústria automóvel^[2]. As suas principais aplicações são as espumas flexíveis, correspondentes a 31 % da produção, e as espumas rígidas, que correspondem a 25 % da produção. As espumas moldadas, utilizadas na indústria automóvel, englobam 11 % da produção de PUR^[8]. Na Figura 2 encontram-se representadas as estruturas moleculares do grupo uretano (Figura 2a) e de um exemplo de poliuretano (Figura 2b).

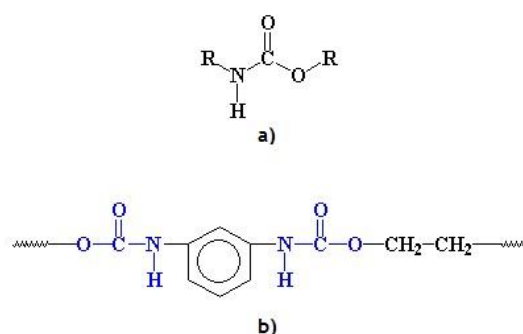


Figura 2. Estrutura molecular do: a) uretano; b) poliuretano (adaptado de [9]).

Os poliuretanos resultam da reação química entre um diol ou polioliol (álcoois com dois ou mais grupos hidroxilo por molécula, respetivamente) com um diisocianato ou um isocianato polimérico, podendo esta reação ser realizada na presença de catalisadores e aditivos^[10].

No caso da indústria automóvel, o tipo de PUR mais usado é o poliuretano termoplástico (TPU), que possui características em comum com os restantes elastómeros termoplásticos (TPE), como a resistência à abrasão e óleos, e flexibilidade a baixas temperaturas. Tal como no caso do PVC, é comum a incorporação de aditivos que melhoram a qualidade do material, como a resistência ao calor, à chama, à fricção e a condições climáticas. Uma grande vantagem do TPU é que apresenta semelhanças com o PVC em termos visuais e de tato, contudo apresenta também melhor flexibilidade, resistência à abrasão e maior facilidade de limpeza. No entanto o TPU apresenta fraca resistência química, pequena gama de dureza e necessidade de realizar uma secagem antes do processamento do material^[11].

O PUR é também parte integrante de todos os materiais produzidos na TMG Automotive, ao constituir as lacas presentes no acabamento superficial dos materiais.

No caso do PVC, são vários os tipos de materiais fabricados pela TMG Automotive, sendo que o maior volume de produção se resume a dois. Um é denominado por Garmex, sendo constituído por duas camadas de PVC, a mais superficial denominada de camada compacta, seguida de uma camada de espuma. O outro tipo é denominado por Pelgon, sendo que este para além das duas camadas de PVC, é ainda constituído por uma terceira camada de um suporte têxtil. Na Figura 3 encontra-se uma esquematização da organização das diferentes camadas dos materiais poliméricos do tipo Pelgon PVC.



Figura 3. Esquematização da organização das diferentes camadas dos materiais poliméricos do tipo Pelgon PVC.

Um dos materiais em foco nesta dissertação é denominado por PVU (Patente de Invenção Nacional nº 107725), sendo este material polimérico um híbrido de PVC e PUR. Por sua vez, são também dois os tipos de PVU produzidos, o Pelgon e o Laminado, sendo que a este último acresce uma espuma PUR e outro suporte têxtil, na face inferior do material Pelgon.

Um ponto fulcral para as empresas que, como a TMG Automotive, produzem componentes para a indústria automóvel é a retenção das características dos seus produtos, sendo uma das mais importantes o aspeto visual dos materiais.

Um problema recorrente neste tipo de indústria é o avermelhamento (*pinking*) e amarelecimento (*yellowing*) dos materiais, fenómeno que acontece predominantemente em materiais de cores claras. Na Figura 4 encontra-se uma imagem com um exemplo de um material polimérico avermelhado.

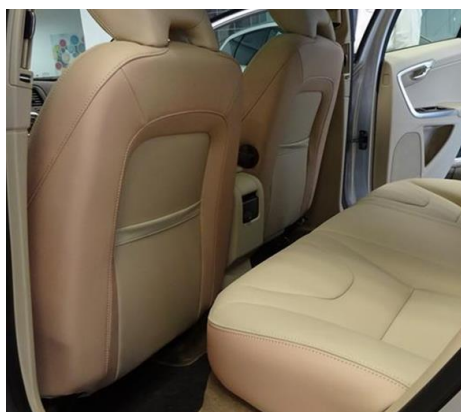


Figura 4. Exemplo de um material polimérico avermelhado.

A principal causa deste fenómeno reside na oxidação de antioxidantes fenólicos presentes na formulação dos materiais poliméricos, seja esta oxidação uma consequência do cumprimento da função dos antioxidantes fenólicos, seja pela ação de agentes externos.

A realização desta dissertação tem como principal objetivo o estudo dos fenómenos envolvidos nas alterações de cor de materiais poliméricos usados na indústria automóvel, que constituem um grave problema para a mesma indústria e que são responsáveis por reclamações por parte dos clientes.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 1937, Manuel Gonçalves fundou a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, em S. Cosme do Vale, sendo que apenas em 1965, com a transição da empresa para Sociedade Anónima se passou a designar pelo nome atual, Têxtil Manuel Gonçalves (TMG). Desde essa data até hoje tem-se assistido a uma reorganização do Grupo em distintas áreas independentes de negócio, sendo uma delas a TMG Automotive que produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel.

Tendo como pilares da empresa a contínua inovação tecnológica, o respeito pelo meio ambiente e a higiene, segurança e formação dos funcionários, a TMG encontra-se certificada, nomeadamente pelas normas EN ISO 9001 e EN ISO 14001, referentes respetivamente à qualidade e ambiente.

A TMG Automotive, criada em 1952 a partir da Divisão de Tecidos Plastificados, é responsável pela produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para componentes integrados na indústria automóvel, como painéis de instrumentos, painéis de portas, assentos, apoios de braço, alavancas, travões de mão, capotas e palas de sol. Tratou-se também da primeira filial do grupo a obter a certificação do Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007^[12].

As empresas envolvidas na indústria automóvel encontram-se divididas por uma espécie de hierarquia, onde as empresas construtoras de automóveis se classificam como *OEM (Original Equipment Manufacturer)*, uma empresa que forneça os componentes automóveis diretamente à *OEM* designa-se por *First-Tier* e por fim uma empresa que forneça partes dos componentes automóveis a uma *First-Tier* designa-se por *Second-Tier* e assim sucessivamente. A TMG Automotive é na maior parte dos projetos um *Second-Tier*.

Atualmente, a TMG Automotive é a segunda maior fornecedora a nível europeu deste tipo de materiais, mantendo sempre presente a filosofia adotada pelo seu fundador: “Tecnologia e Qualidade de mãos dadas”^[13].

1.3 Contributos do Trabalho

A realização da presente dissertação na TMG Automotive teve como principal objetivo a melhor compreensão dos fenómenos que conduzem à descoloração de materiais poliméricos, resultando num estudo que visou múltiplos aspetos destes fenómenos, como a análise dos antioxidantes fenólicos e da sua interação com os restantes componentes dos materiais, análise dos compostos cromóforos associados à descoloração, avaliação das condições atmosféricas que tornam propícia a descoloração, otimização de um método de ensaio mais seguro que os demais usados, influência, na descoloração, da existência de acabamento nos materiais e exploração da remoção da descoloração.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

No primeiro capítulo, Introdução, é realizado um enquadramento à problemática, sendo apresentada a situação atual dos materiais poliméricos no setor automóvel, os diferentes materiais poliméricos utilizados pela TMG Automotive e uma breve explicação do problema afeto a esta dissertação.

No segundo capítulo, Estado da Arte, são expostos, sucintamente, os processos de produção dos materiais poliméricos, e os principais fatores que conduzem ao amarelecimento e avermelhamento dos materiais.

No terceiro capítulo, Materiais e Métodos, são descritos todos os procedimentos experimentais utilizados e otimizados ao longo desta dissertação. São também descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

No quarto capítulo, Resultados e Discussão, são apresentados todos os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.

No quinto capítulo, Conclusões, apresentam-se as conclusões do trabalho realizado.

No sexto capítulo, Avaliação do Trabalho Realizado, são descritos os objetivos propostos e alcançados, são fornecidas sugestões para trabalhos futuros e é realizada uma apreciação do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

O estudo dos fenómenos que conduzem à descoloração de materiais poliméricos foi o foco do presente projeto. Esta descoloração pode ter origem em diversos fatores, como o envelhecimento do material por calor ou radiação UV, ou a oxidação de compostos fenólicos, sendo estes parte integrante da composição das formulações dos materiais, quer seja englobados em estabilizantes, quer integrados na produção do próprio polímero base (TPE ou PUR). Por sua vez, a oxidação dos compostos fenólicos, maioritariamente presentes sob a forma de antioxidantes cujo objetivo é retardar a degradação do material, pode advir da exposição dos materiais a diferentes condições, abordadas no presente capítulo.

2.1 Produção de materiais à base de PVC

O PVC pode ser produzido essencialmente por três tipos de processos de polimerização diferentes: suspensão, emulsão e massa. Estes correspondem, respetivamente, a 80, 12 e 8 % da produção mundial de PVC^[4].

No caso da TMG Automotive, o PVC utilizado é produzido quer por emulsão quer por micro-suspensão. Basicamente, em ambos os casos a reação de polimerização envolve o monómero, o iniciador e o surfactante, em meio aquoso, e distinguem-se essencialmente pelo facto de em emulsão o iniciador ser solúvel em água e na micro-suspensão o mesmo ser solúvel no monómero^[4].

Devido ao facto do PVC ser bastante suscetível à degradação oxidativa, radiação UV e calor são incorporados no seu processo de produção aditivos, que permitem atribuir ao PVC as mais variadas propriedades e torná-lo mais resistente à degradação^[7]. Um aditivo de grande importância para o tipo de PVC utilizado pela TMG Automotive, o PVC plastificado, são os plastificantes, sendo que à mistura resultante do PVC e plastificante se dá o nome de plastissol. Na Tabela 1 encontram-se representados alguns dos diferentes tipos de aditivos incorporados na produção de PVC plastificado e a respetiva função.

O processo de produção dos materiais à base de PVC inicia-se pela produção do plastissol, ao qual são adicionados também os aditivos essenciais à produção do material. Posteriormente o plastissol é submetido ao processo de recobrimento, onde é aplicado calor e tensão de corte. Inicialmente ocorre a solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, seguida de gelificação/fusão a temperaturas mais elevadas.

Tabela 1. Tipos de Aditivos e a respetiva função (adaptado de [14]).

Tipo de Aditivo	Função
Plastificante	Alteração da dureza e flexibilidade do material.
Estabilizante	Inibição da degradação oxidativa, degradação por calor e por radiação UV.
Pigmento	Atribuição da cor desejada ao material.
Agente de Expansão	Responsável pela formação de uma estrutura celular e redução da densidade.
Controladores de Viscosidade (Espessante ou Redutor de Viscosidade)	Aumento ou redução da viscosidade do plastissol.
Retardante de Chama	Limitação da propagação da chama e/ou adição de propriedades de auto-extinção da chama.
Dispersante	Homogeneização do plastissol.
Carga	Alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas, e redução de custos.

No caso da TMG Automotive, tanto a gelificação como a fusão são implementadas usando uma tecnologia de recobrimento por faca (*knife coating*), numa máquina denominada de Tripla, constituída por três estufas de gelificação/fusão. Na Figura 5 encontra-se representada uma esquematização parcial desta máquina de recobrimento.

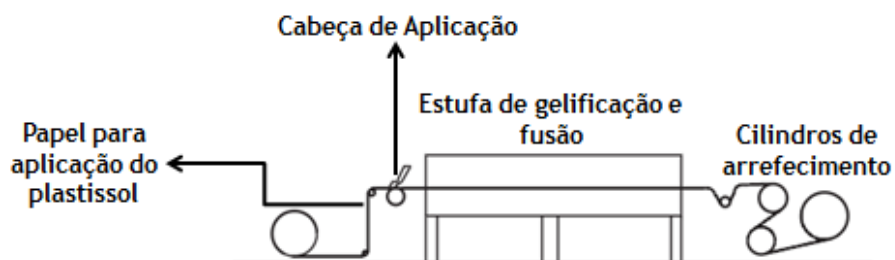


Figura 5. Esquematização parcial da máquina de recobrimento (adaptado de [14]).

Após o processo de recobrimento efetua-se a aplicação das lacas, num processo denominado de lacagem, onde estas, maioritariamente à base de PUR, conferem à camada de PVC uma proteção adicional face à radiação UV e uma maior resistência a abrasão e agentes exteriores. A última etapa é a gravação, da qual resulta um material com uma textura similar ao couro natural, ficando este mais atrativo em termos visuais e de tato.

2.2 Compostos Fenólicos

Um dos tipos de estabilizante mais relevante na formulação dos materiais são os antioxidantes, cuja função é a inibição da oxidação do material.

Devido ao facto de, ao longo de todo o processo de produção dos materiais e posterior utilização por parte do cliente, estes serem sujeitos a grandes amplitudes térmicas é necessário que os estabilizantes que os integram consigam suportar e atuar nessa mesma gama de temperaturas. A gama de temperaturas a que cada tipo de estabilizante/antioxidante pode ser submetido é distinta havendo uma maior gama de aplicação dos compostos fenólicos impedidos (Figura 6).

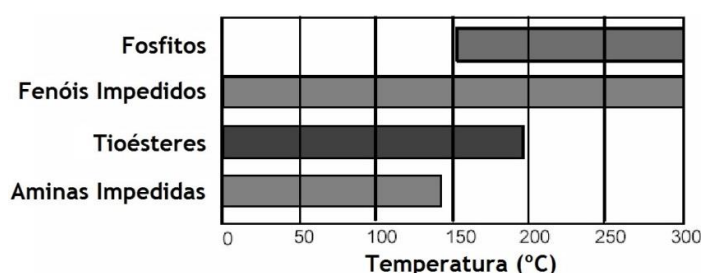


Figura 6. Gama de Temperaturas para os principais tipos de estabilizante (adaptado de [15]).

Na produção de materiais de PVC, a TMG Automotive usa estabilizantes, nomeadamente à base de cálcio e zinco, que na sua composição contêm já antioxidantes fenólicos.

2.2.1 Antioxidantes Fenólicos

Os antioxidantes encontram-se divididos em dois grupos: os primários, que atuam diretamente na desativação de radicais livres, e os secundários, que por sua vez são responsáveis pela desativação ou decomposição de hidroperóxidos. O mais comum é a utilização de um sistema de estabilização que envolve uma combinação de ambos os tipos de antioxidante^[16]. Os antioxidantes primários mais utilizados são os fenóis impedidos (Figura 7), devendo-se tal designação por possuírem na sua estrutura dois grupos *terc*-butilo, em ambas posições *orto*, em relação ao grupo hidroxilo (-OH), que o protege, estabilizando o composto.

O principal propósito da utilização de antioxidantes fenólicos é a capacidade destes em desativar radicais macroalquilo (P^{\cdot}) e macroperóxido (POO^{\cdot}) provenientes da degradação de materiais poliméricos, sendo que P corresponde à cadeia polimérica^[16]. O respetivo mecanismo reacional proposto encontra-se representado na Figura 7.

A primeira etapa, a), consiste na remoção do hidrogênio do grupo hidroxilo do composto fenólico e consequente desativação de radicais livres macroalquilo. Na etapa b) ocorre a formação da quinona, após migração do elétron desemparelhado para a posição *para* do anel. Posteriormente poderá ocorrer nova desativação de macro radicais livres, etapa c), culminando na incorporação da estrutura quinonóide na cadeia polimérica. Caso a etapa c) não ocorra formar-se-á um dímero, constituído por dois grupos fenólicos [etapas d) e e)]^[16]. Por sua vez, o dímero formado provoca a desativação de um par de macro radicais livres [etapa f) e g)], resultando no final uma estrutura com dois anéis com estrutura quinonóide, sendo que esta absorve fortemente radiação na gama do UV, podendo resultar na formação de compostos avermelhados^[16].

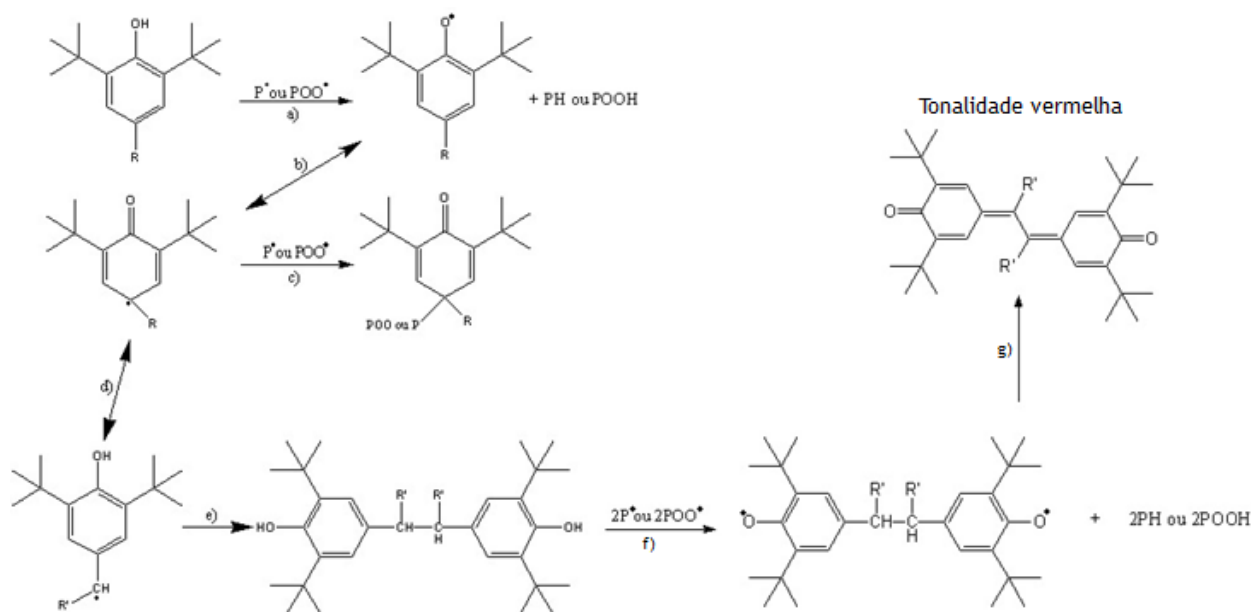


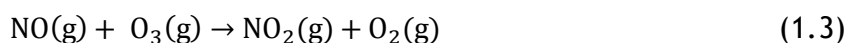
Figura 7. Mecanismo de desativação de radicais livres utilizando compostos fenólicos (adaptado de [16]).

2.3 Fatores preponderantes na descoloração

2.3.1 Óxidos de azoto (NO_x)

Um dos fenômenos associados ao avermelhamento e amarelecimento de materiais poliméricos é denominado por *gas fading*, estando associado ao comportamento dos compostos fenólicos na presença de óxidos de azoto (NO_x), nomeadamente o dióxido de azoto (NO_2), sendo que estes são maioritariamente provenientes da queima de combustíveis fósseis^[14].

O local onde se verifica maior ocorrência deste fenómeno é em armazéns, onde é comum a utilização de empilhadores e aquecimento a gás e ausência de luz natural^[17]. Os óxidos de azoto também se formam naturalmente na atmosfera (equações 1.1-1.3), sendo que o NO_2 é instável, convertendo-se em monóxido de azoto, NO , devido à incidência de radiação UV ou calor (equação 1.4)^[18].



O dióxido de azoto, NO_2 , é um dos responsáveis pela oxidação dos compostos fenólicos, segundo o mecanismo proposto na Figura 8.

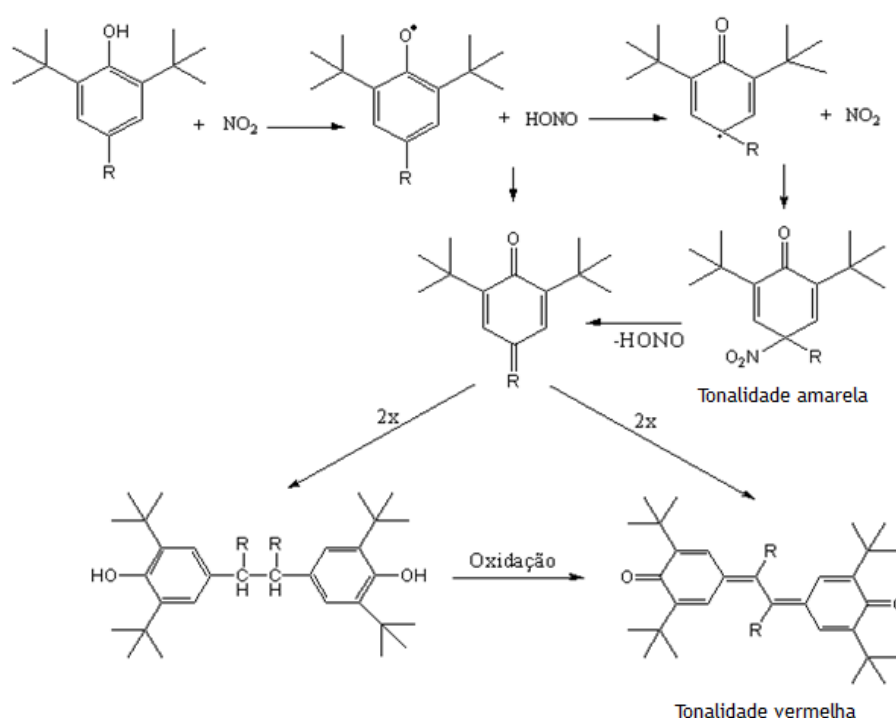


Figura 8. Mecanismo da reação entre compostos fenólicos e NO_2 (adaptado de [19]).

2.3.2 Alcalinidade e presença de aminas

Um fator que contribui para o avermelhamento é o pH do meio em que o material se encontra, sendo que quanto mais alcalino este é maior será a tendência para o material avermelhar^[17]. Um dos principais compostos responsáveis pela alcalinidade do meio são as aminas. Estas encontram-se presentes nos materiais de diversas formas, nomeadamente nos acabamentos de PUR, onde são usadas como catalisador na reação que origina o PUR, e como fotoestabilizantes, conhecidas como *Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)*. O facto das aminas serem uma parte integrante na produção de PUR poderá resultar numa maior descoloração de materiais de PVU em relação aos materiais de PVC. As espumas PUR utilizadas nos materiais laminados também contêm aminas.

O problema reside na formação de óxidos de amina a partir da interação entre as *HALS*, e radiação e oxigênio (Figura 9), sendo que estes óxidos de amina por sua vez provocam a oxidação de compostos fenólicos, da qual resultam compostos com estruturas quinonóides com cor.

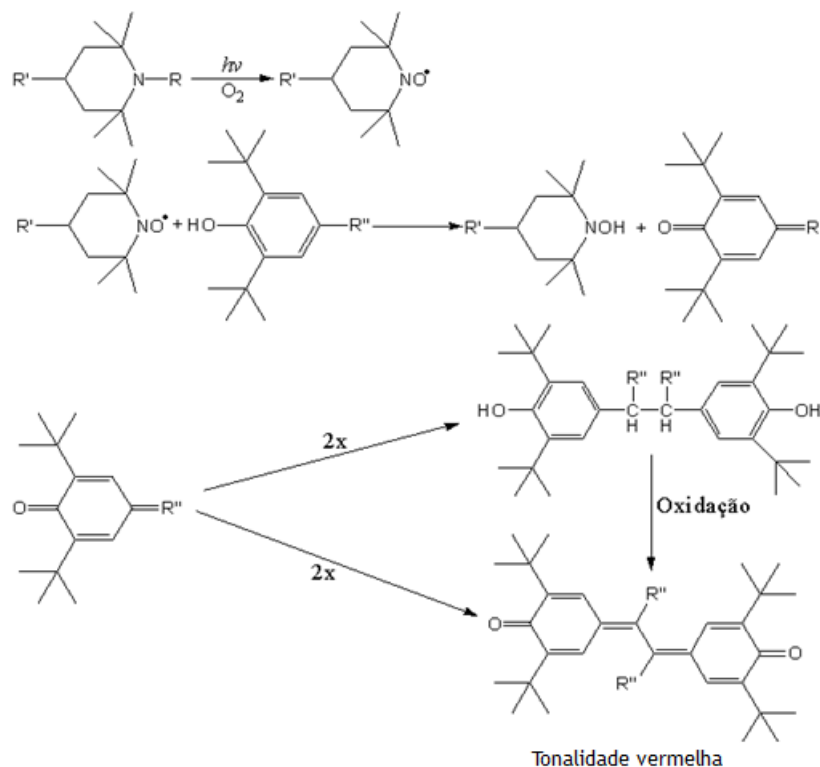


Figura 9. Mecanismo da reação entre compostos fenólicos e HALS (adaptado de [16,17]).

2.3.3 Radiação Solar e Humidade

Uma das causas atribuídas para o fenómeno que conduz ao avermelhamento e amarelecimento dos materiais é a ausência de radiação solar, particularmente a radiação UV, sendo que a incidência desta sobre materiais que sofreram descoloração provoca uma aparente reversibilidade da cor^[20]. Contudo esta reversibilidade é na verdade a formação de compostos incolores a partir dos compostos com cor^[21]. Outro fator importante para esta problemática é a humidade, pois quanto maior esta for maior a probabilidade de ocorrer a formação de radicais hidroxilo (OH^\cdot), que por sua vez promovem a oxidação de compostos fenólicos, segundo os mecanismos presentes na Figura 7^[22].

3 Materiais e Métodos

3.1 Testes Laboratoriais

O objetivo dos ensaios laboratoriais realizados passou pela indução do avermelhamento e amarelecimento de antioxidantes fenólicos, fazendo-os reagir com o NO_2 , a fim de estudar o fenómeno em si e as estruturas químicas dos compostos formados. Estes ensaios tiveram duas abordagens diferentes: i) reação com os antioxidantes fenólicos isoladamente e ii) com alguns materiais que contêm antioxidantes na sua composição.

Embora as reações de amarelecimento/avermelhamento envolvam NO_2 , o gás usado foi o NO devido ao facto de envolver menos riscos em termos de manuseamento. De qualquer modo, como explicado pelas equações 1.2 e 1.3 o NO converte-se em NO_2 . A otimização de um dos testes laboratoriais, TMG 357, também foi objetivo desta dissertação.

No decurso desta dissertação foram utilizados materiais de diferentes etapas da sua produção, sendo que no caso dos materiais PVC e PVU foram utilizados materiais com e sem acabamento.

3.1.1 Indução da descoloração na presença de NO_x (TMG 340)

Este método experimental interno teve como objetivo averiguar a possibilidade de alteração de cor de um material após exposição a uma atmosfera saturada com NO_x , por um certo período de tempo e uma determinada temperatura.

Inicialmente injetou-se 12 mL de NO , retirado de garrafa a uma pressão de 3 bar, num reator de 1900 mL, que contém 5 provetes e colocou-se o reator numa estufa que se encontrava a 60 °C durante 24 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente durante cerca de 1 hora, foi retirado um dos provetes, injetados mais 12 mL de NO no reator, que foi recolocado na estufa para mais um ciclo de 24 horas a 60 °C. Este procedimento foi repetido até serem completadas 72 horas. No final do ensaio foram retirados os restantes três provetes e efetuadas as leituras de cor dos 5 provetes no espectrofotómetro (*Datacolor 650*) contra a amostra inicial. Na Figura 10 encontra-se uma imagem com o método experimental TMG 340.

3.1.2 Indução da descoloração na presença de NO_x e Amina (TMG 332)

Com vista a avaliar a influência da presença de aminas no fenómeno de descoloração dos materiais poliméricos provocado pelos vapores NO_x foi aplicado o método interno TMG 332, de

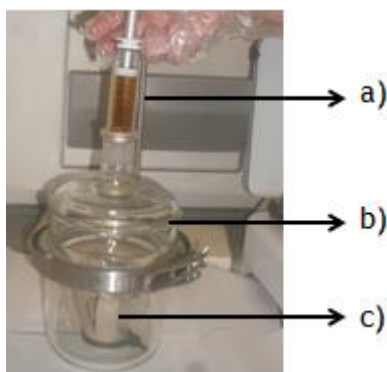
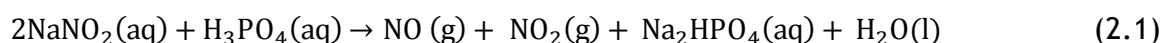


Figura 10. Método experimental TMG 340: a) Seringa com NO_x; b) reator; c) provetes.

metodologia semelhante ao TMG 340: na superfície de cada provete do material em estudo foi espalhada 0,06 g de DABCO 33-LV (trietilenodiamina:dipropilenoglicol, 33 %:67 %), gerando meio alcalino na mesma. Injetou-se 12 mL de NO, retirado de garrafa a uma pressão de 3 bar, no reator de 1900 mL, que contém 3 provetes e colocou-se o reator numa estufa a 60 °C durante 6 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente durante cerca de 1 hora foram retirados os três provetes e efetuadas as respetivas leituras de cor no espectrofotómetro contra a amostra inicial.

3.1.3 Indução da descoloração em meio aquoso (TMG 357)

Este procedimento experimental interno consistiu em fazer reagir nitrito de sódio (NaNO₂) e ácido ortofosfórico (H₃PO₄), a fim de, segundo a equação 2.1, se obter NO e NO₂ em meio aquoso.



Este método permite evitar, por questões de segurança, o uso das garrafas de NO, usadas no TMG 340 e TMG 332.

O procedimento experimental passou pela adição de 4 mL de ácido ortofosfórico 85 % a 75 mL de uma solução aquosa de nitrito de sódio 1 %, mistura da qual resultou um pH entre 4 e 5. Após 1 hora a ocorrer a reação a 80 °C, em banho-maria com o auxílio de uma placa de aquecimento, num balão conectado a um condensador, ambos envolvidos em papel de alumínio para impedir a incidência de luz, de forma a realizar refluxo, foram adicionados 54 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L, ajustando-se assim o pH para cerca de 12, criando um meio básico. Colocou-se no topo do condensador um balão de borracha, para evitar o escape de NO₂ do interior da instalação. Após a adição da solução de NaOH adicionou-se imediatamente a amostra que se pretendia estudar, ficando esta mergulhada na solução durante 30 minutos. Posteriormente retirou-se e secou-se a amostra, com papel absorvente. A leitura de cor da amostra foi efetuada no espectrofotómetro imediatamente, após 2 e 7 dias tendo ficado guardadas ao abrigo da luz.

Com vista a otimizar o procedimento experimental, foram efetuados ensaios com diferentes tempos de ensaio (15, 30, 45, 60 e 90 minutos) e alterando ainda outras variáveis como concentrações de nitrito de sódio (1 e 2 %), posições da amostra (submersa e suspensa), temperaturas do banho (50, 70, 80 e 90 °C), volumes do banho (400 e 600 mL) e tipos de balão (com uma ou duas tubuladuras). Na Figura 11 encontra-se uma imagem da instalação.



Figura 11. Instalação do teste experimental TMG 357.

3.1.4 Método para avaliar reatividade de antioxidantes

Este método experimental consistiu na exploração da reação de diversos antioxidantes fenólicos com o NO_2 . Colocou-se uma determinada quantidade de antioxidante fenólico, que se pretendia avaliar, num reator (frasco) de 1000 mL e posteriormente injetou-se para dentro do mesmo 12 mL de NO , retirado de garrafa a uma pressão de 3 bar. Outro objetivo deste método foi comprovar a promoção da reação que origina o avermelhamento por parte de um meio alcalino, que foi atingido adicionando 0,15 g de DABCO 33-LV sobre a amostra. A determinação da quantidade mássica necessária para cada antioxidante fenólico, que se baseou na interação entre os grupos fenólicos destes e o NO_2 , encontra-se no Anexo 1.

Este método foi realizado à temperatura ambiente, na ausência de luz natural direta e com duração de 16 horas. Após este período o reator foi colocado sob a incidência de luz natural direta por 6 horas. Procedeu-se a uma avaliação visual, por comparação com o composto original após 16 e as 6 horas. Na Figura 12 encontra-se uma imagem representativa do método para avaliar reatividade de antioxidantes.

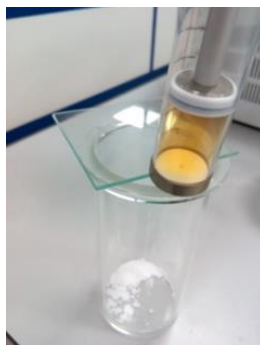


Figura 12. Representação da injeção de NO_x no método para avaliar reatividade de antioxidantes.

3.1.5 Envelhecimento Térmico

Este procedimento experimental teve como objetivo a submissão de amostras de materiais poliméricos a temperaturas elevadas, das quais resulta a aceleração dos processos de degradação das mesmas, nomeadamente a degradação oxidativa. Numa situação de utilização normal, o processo de degradação dos materiais poliméricos é demorado, durante o qual os materiais sofrem pouca degradação. Após este período, denominado de período de indução, os materiais sofrem rápida degradação, resultando perda de propriedades químicas e mecânicas^[23]. O envelhecimento térmico em estufa permite a aceleração deste processo, tendo as amostras sido submetidas a temperaturas de 100 e 120 °C (em estufa da marca *Memmert*, modelo *UFE 500*), durante um período de 10 e 7 dias, respetivamente. Após este período realizou-se a medição de cor das amostras.

3.1.6 Ensaios de descoloração em condições reais

Estes ensaios consistiram na exposição de diversas amostras, de diferentes materiais, às condições a que estas estão normalmente sujeitas quando se encontram em armazéns, locais já identificados como suscetíveis ao avermelhamento dos materiais^[17]. As amostras foram colocadas no topo de uma estante no armazém da TMG Automotive (Figura 13b), em zona de produção de NO_x correspondendo à zona de cargas e descargas (chegada/partida de camiões), numa caixa recortada de forma a permitir a circulação de ar, mas impedindo a exposição à luz natural.

O processo de recolha de resultados foi iniciado, no âmbito de um projeto anterior^[24], a 21.11.2014 e efetuaram-se medições de 3 em 3 semanas até 13.02.2015, data após a qual se passou a medir de 4 em 4 semanas, tendo sido monitorizadas a temperatura e a humidade relativa na proximidade das amostras (Figura 13a). A avaliação da descoloração dos materiais foi efetuada por medição de cor no espectrofotómetro.

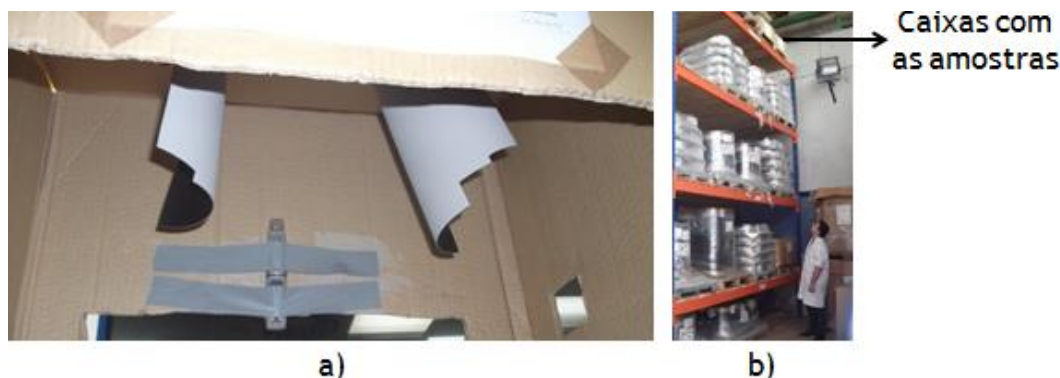


Figura 13. a) interior de uma das caixas; b) localização das caixas no armazém da TMG Automotive.

3.1.7 Ensaios em câmara de fornecimento contínuo de NO_2

Este método experimental, realizado num laboratório na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), consistiu na exposição contínua de um dado antioxidante fenólico e posteriormente de materiais poliméricos a uma atmosfera com uma pré-estabelecida concentração de NO_2 em N_2 , com o objetivo de induzir o avermelhamento/amarelecimento. Estes ensaios tiveram como base o método de ensaio padronizado AATCC 164^[25].

A atmosfera rica em NO_2 proveio de uma garrafa de mistura de calibração NO_2/N_2 a 50 ppm (da AirLiquide). Na Figura 14 encontra-se uma esquematização da câmara onde foram realizados os ensaios. As variações de concentração impostas à saída da mesma foram obtidas usando N_2 , como gás de arraste.

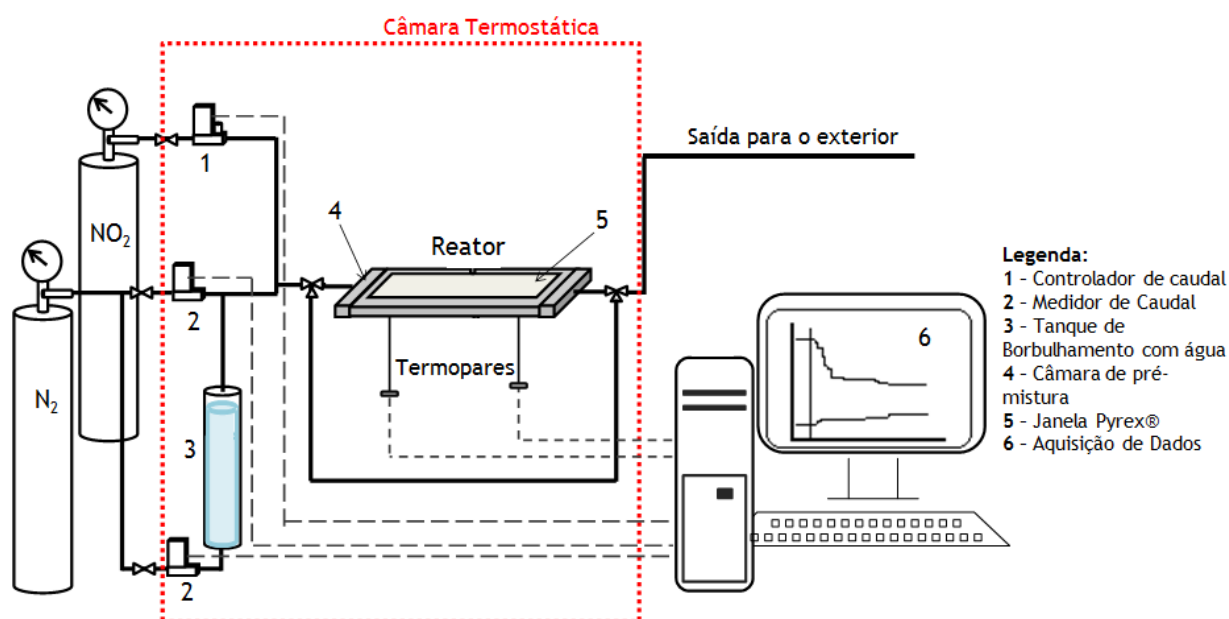


Figura 14. Esquematização da instalação experimental para estudos de fenómenos de descoloração de materiais com fornecimento contínuo de NO_2 (adaptado de [26]).

O principal objetivo destes ensaios foi o de comprovar as reações de amarelecimento e de avermelhamento na presença de NO_2 e também poder avaliar a influência dos parâmetros temperatura, humidade relativa e concentração de NO_2 na ocorrência desses mesmos fenómenos, tendo em consideração que os fenómenos de descoloração são mais frequentes durante as estações do outono e inverno.

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Espetrofotometria - Medição de cor

As medições de cor de amostras foram efetuadas no espectrofotómetro *Datacolor 650*, pertencente à TMG Automotive o qual compara a cor entre a amostra a analisar e a amostra de referência, utilizando para isso o sistema CIELab. Este baseia-se num sistema de coordenadas com três eixos, L^* , a^* e b^* . O eixo L^* refere-se à luminosidade, avaliando a amostra numa escala em que o zero corresponde ao preto e o cem ao branco. O eixo a^* baseia-se no facto de uma cor não poder ser simultaneamente verde e vermelha, cores que se encontram nos extremos deste eixo. De forma análoga, o eixo b^* baseia-se no facto de uma cor não poder ser simultaneamente azul e amarela, sendo estas as cores que se encontram nos extremos do eixo^[27]. Na Figura 15 encontra-se representado o sistema de eixos CIELab.

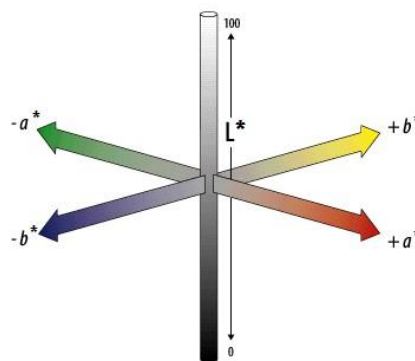


Figura 15. Diagrama de cores utilizado no método de CIELab (adaptado de [28]).

As equações em que o espectrofotómetro se baseia para estabelecer a comparação entre a amostra a analisar e a de referência (equação 3.1 a 3.3) são:

$$\Delta L^* = L_{an}^* - L_{ref}^* \quad (3.1)$$

$$\Delta a^* = a_{an}^* - a_{ref}^* \quad (3.2)$$

$$\Delta b^* = b_{an}^* - b_{ref}^* \quad (3.3)$$

Onde L_{an}^* , a_{an}^* e b_{an}^* correspondem aos valores referentes à amostra a analisar e L_{ref}^* , a_{ref}^* e b_{ref}^* correspondem aos valores referentes à amostra de referência.

Caso os valores de ΔL^* obtidos sejam inferiores a zero significa que a amostra a analisar é mais escura que a amostra de referência. Quanto aos valores de Δa^* , caso estes sejam superiores a zero significa que a amostra a analisar é mais vermelha que a amostra de referência. No caso dos valores de Δb^* , quando estes são superiores a zero significa que a amostra a analisar é mais amarela que a amostra de referência^[29].

Da combinação destes três parâmetros resulta a diferença total de cor (ΔE^*), dada pela seguinte equação (equação 3.4)^[29]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.4)$$

O grau de alteração de cor (*greyscale*) de uma determinada amostra é uma correlação com o ΔE^* , encontrando-se esta presente na Tabela 2.

Tabela 2. Correlação entre ΔE^* e o grau de alteração de cor (adaptado de [30]).

Valor de ΔE^*	Grau de Alteração de Cor
< 0,40	5
$0,40 \leq \Delta E^* < 1,25$	4-5
$1,25 \leq \Delta E^* < 2,10$	4
$2,10 \leq \Delta E^* < 2,95$	3-4
$2,95 \leq \Delta E^* < 4,10$	3
$4,10 \leq \Delta E^* < 5,80$	2-3
$5,80 \leq \Delta E^* < 8,20$	2
$8,20 \leq \Delta E^* < 11,60$	1-2
$\geq 11,60$	1

3.2.2 Espetroscopia no Infravermelho

Para que fosse possível determinar quais os compostos formados responsáveis pelo avermelhamento e amarelecimento dos materiais foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* (*FT-IR*).

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no facto de as ligações intra-moleculares poderem ser excitadas para um estado vibracional superior absorvendo radiação infravermelha, sendo que cada ligação absorve uma frequência de infravermelho específica, o que permite a identificação da mesma no espectro resultante, permitindo efetuar uma avaliação qualitativa da amostra^[31]. Sendo que a intensidade dos picos obtidos no espectro se encontra relacionada com a quantidade daquela ligação na amostra, a espectroscopia no infravermelho também permite efetuar uma avaliação quantitativa^[32].

No caso da espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* o processo de análise passa pela produção de um sinal denominado de interferograma, que tem a particularidade de conter pontos relativos a todas as frequências infravermelhas. Posteriormente, com base na transformada de *Fourier* (equação 4.1^[31]), o interferograma é convertido no espectro de frequência^[32].

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{i\omega x} dx \quad (4.1)$$

Onde ω é a frequência angular, $F(\omega)$ o espectro, x é a diferença de caminho ótico e $f(x)$ é o interferograma.

Os espectros podem ser analisados em absorvância ou transmitância, sendo que a obtenção destes se baseia na equação de Lambert-Beer (equação 4.2) e na relação entre absorvância e transmitância (equação 4.3)^[33], representadas abaixo:

$$A = \varepsilon c \ell \quad (4.2)$$

$$A = -\log(T) \quad (4.3)$$

Sendo A a absorvância, ε o coeficiente de absorção molar ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), c a concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), ℓ a distância percorrida pela radiação (m), e T é a transmitância.

Os espectros foram obtidos em espectrofotómetro de *FT-IR* (marca *PerkinElmer*, modelo *SpectrometerFrontier*), na gama de número de onda entre 4000 e 450 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 200 scans em célula *ATR* (*Attenuated Total Reflectance*) unirreflexão (marca *PikeGladiATR Technologies*). Os espectros foram obtidos em

transmitância (software *PerkinElmerSpectrum*), tendo sido aplicado a alguns espectros o tratamento das segundas derivadas com 19 pontos.

A correlação entre as ligações em estudo e o nível de avermelhamento foi feita relacionando o Δa^* com o valor da segunda derivada da absorvância, $\frac{d^2A}{d\bar{\nu}^2}$, onde $\bar{\nu}$ é o número de onda (cm^{-1}), correspondente a um determinado pico no espectro.

3.2.3 Calorimetria de Varrimento Diferencial e Tempo de Indução Oxidativa

O objetivo da utilização da calorimetria de varrimento diferencial, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, consistiu em estabelecer uma relação entre o calor, associado a mudanças de fase e reações químicas, e a temperatura^[34]. O processo baseia-se na equação 5.1^[34], onde se assume que o calor é igual às variações de entalpia.

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (5.1)$$

Este método é usado para a determinação de importantes parâmetros, sendo que nesta dissertação se determinou o tempo de indução oxidativa, *Oxidative Induction Time (OIT)*^[34].

O *OIT* é um teste onde é medido o tempo entre a mudança de fase e a decomposição de um material em condições isotérmicas, permitindo avaliar a estabilização oxidativa do material analisado. É considerado um parâmetro cinético, pois depende tanto do tempo como da temperatura, sendo bastante usado na avaliação da estabilidade de polímeros. O processo inicia-se aquecendo a amostra a analisar e a amostra de referência a uma taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pré-estabelecida, numa atmosfera inerte de azoto (N_2), até que seja atingida a mudança de fase ou a temperatura à qual se pretende avaliar a estabilidade oxidativa, altura em que se altera a atmosfera para oxigénio (O_2). Posteriormente, as amostras, durante um certo tempo, irão oxidar, mas não se irão decompor, sendo este tempo o *OIT* pretendido^[35]. Na Figura 16 encontra-se uma esquematização gráfica do processo.

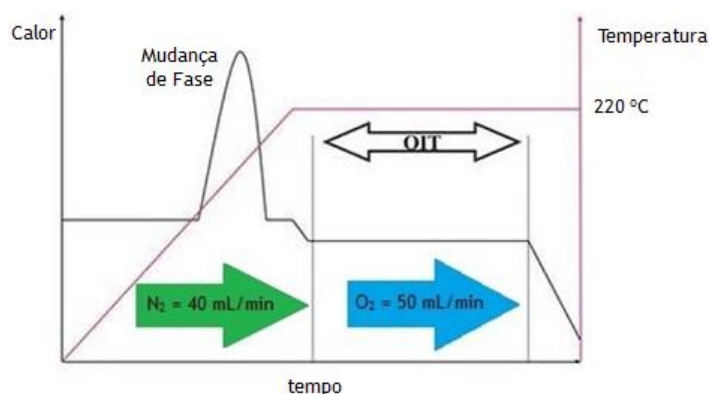


Figura 16. Esquematização gráfica do processo de obtenção do OIT (adaptado de [36]).

No caso desta dissertação, a determinação do *OIT* teve como objetivo estabelecer uma relação entre a descoloração dos antioxidantes fenólicos e a sua estabilidade térmica e oxidativa. Diluiu-se 0,19 g de antioxidante fenólico em 100 mL de plastificante, resultando uma concentração de antioxidante fenólico de 2000 ppm. A diluição foi feita a 80 °C e com agitação. Os plastificantes utilizados foram o di-isodeciltalato, denominado por DIDP, e o di-isoundeciltalato, denominado por DIUP. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 75 °C/min, desde a temperatura ambiente até 220 °C, um caudal de N₂ de 40 mL/min e um caudal de O₂ de 50 mL/min.

Os ensaios foram realizados num equipamento *TA Instruments DSC 2010*, da marca *TA Instruments*, pertencente à TMG Automotive.

3.2.4 Câmara de Radiação Ultravioleta (UV)

No decorrer da realização desta dissertação foi utilizada uma câmara de radiação UV, onde as amostras são submetidas a uma certa radiação (W/m^2), a temperatura constante pré-definida e por um certo intervalo de tempo. A utilização desta câmara teve o intuito de realizar a redução de avermelhamento de amostras previamente avermelhadas^[37] pelo método TMG 340, com o objetivo de analisar características consideradas pertinentes, como Δa^* e ligações características dos compostos que conferem a cor vermelha aos materiais (usando para isto o *FT-IR*).

O objetivo de usar a câmara de UV foi o de usar condições controladas em comparação com a exposição à luz solar.

Os ensaios foram realizados na câmara *Atlas CI35A Xenox Weather-ometer*, pertencente à TMG Automotive, tendo estes sido realizados a 100 °C, com uma radiação de 1 W/m^2 , com um respetivo comprimento de onda de 420 nm, sendo que estas condições estão padronizadas pela empresa, sendo um requisito de uma *OEM* em ensaio de solidez à luz. Os ensaios tiveram a duração de 6 horas.

4 Resultados e Discussão

Este projeto compreendeu diferentes estudos que visaram a melhor compreensão do fenómeno que conduz à descoloração de materiais poliméricos, sendo que esta investigação consistiu na continuação de projetos anteriores^[24,38].

O foco deste projeto foi a exploração das seguintes áreas:

- i) Otimização de métodos de ensaio;
- ii) Estudo do comportamento de antioxidantes fenólicos em diferentes situações;
- iii) Estudo dos compostos responsáveis pela descoloração;
- iv) Estudo das condições naturais que conduzem à descoloração.

4.1 Indução da descoloração em meio aquoso - Otimização do método de ensaio (TMG 357)

O trabalho realizado passou pela otimização das variáveis mais preponderantes para a reação e da instalação em estudo. Para esse efeito usou-se um material à base de PVC, do tipo Garmex de cor cinzenta clara, sabendo que este contém na sua formulação um antioxidante fenólico, o Irganox 1010, cuja estrutura se encontra representada na Figura 17.

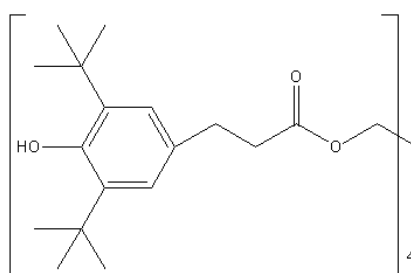


Figura 17. Estrutura do antioxidante fenólico Irganox 1010.

Era pretendido com esta otimização obter valores de avermelhamento (Δa^*) iguais ou superiores aos obtidos, para o mesmo material, pelo método TMG 340 em ensaios anteriores realizados internamente. O valor que se pretendia obter ou superar foi um Δa^* de cerca 1,7, obtido após 72 horas de ensaio. Neste trabalho de otimização considerou-se não só o valor de Δa^* como também o aspeto visual da amostra após o ensaio.

Os resultados que se seguem referem-se à média de dois ensaios realizados nas mesmas condições.

O tempo de permanência da amostra no interior do balão (denominado de tempo de ensaio) foi a primeira variável otimizada. O ponto de partida para o tempo de ensaio do método era de 30 minutos. Na Figura 18 encontram-se representados os resultados para esta variável, relacionando o Δa^* com as diferentes medições realizadas ao longo de uma semana.

Os valores de tempo de ensaio que apresentaram melhores resultados foram 45 e 60 minutos. Visto que a diferença de valores de Δa^* entre estes é pequena, e em termos visuais do material não existe aparente diferença, considerou-se o tempo de ensaio de 45 minutos como o valor otimizado. De salientar que 45 minutos coincide com o desaparecimento da atmosfera rica em NO_2 , identificada pela cor amarela/castanha, visível pela parte superior do condensador, que não se encontra tapada pelo papel de alumínio. Para os ensaios que se seguem o tempo de ensaio passou a ser de 45 minutos.

A segunda variável estudada foi a concentração da solução aquosa de nitrito de sódio e dado ser o reagente limitante (equação 2.1), variações na concentração deste deveriam provocar variações proporcionais na quantidade de NO e NO_2 produzidos.

Para a realização da otimização desta variável não foram considerados valores de concentração inferiores ao atual 1 % do método de ensaio, pois estes já foram testados num projeto anterior^[24], sendo que neste estes valores apresentaram descolorações inferiores aos correspondentes a uma concentração de 1 %. Na Figura 19 encontram-se representados os respectivos resultados, onde é relacionado o Δa^* com as diferentes medições realizadas ao longo de uma semana.

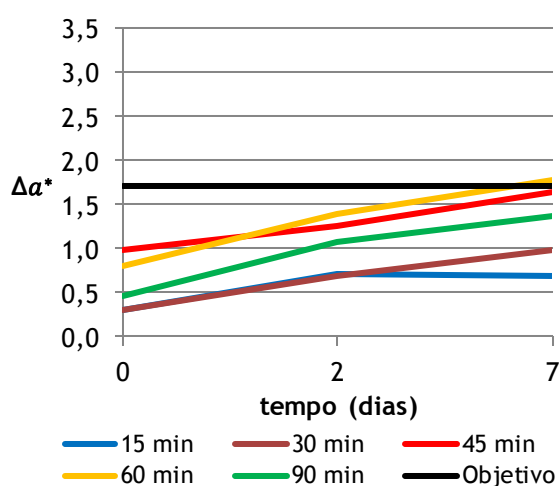


Figura 18. Variação do avermelhamento do material em função do tempo de exposição aos vapores de NO_2 gerados *in situ*.

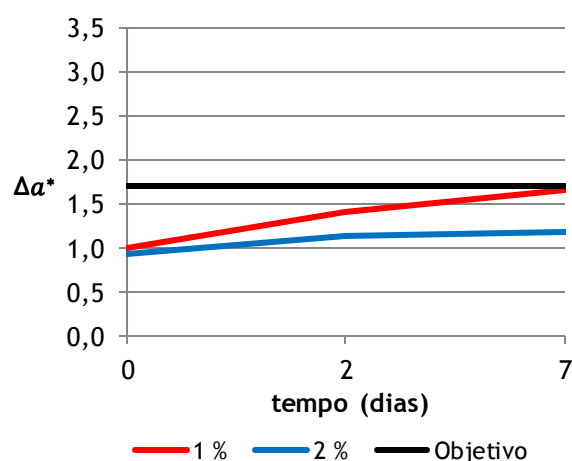


Figura 19. Variação do avermelhamento do material com a concentração de nitrito de sódio utilizada.

Apesar de, tanto visualmente como pelos valores de Δa^* , não existirem diferenças significativas imediatamente após o ensaio entre as duas condições testadas, estas foram aumentando ao longo das medições que se seguiram, tornando-se notórias tanto visualmente como em termos de valores de Δa^* . No entanto, contrariamente ao esperado, o avermelhamento foi menos visível na amostra relativa aos 2 % de concentração. A explicação que se encontrou para o sucedido, e tendo em conta os resultados que se irão apresentar de seguida relativos à variável temperatura, quer seja a temperatura do banho quer seja o volume de água usado no mesmo, é que se poderá ter afetado negativamente a reação em termos de equilíbrio térmico. Por estas razões, a concentração da solução aquosa de nitrito de sódio foi mantida em 1 %.

O estudo da otimização da temperatura a que decorreria o ensaio tinha como ponto de partida 80 °C. O aumento da temperatura de ensaio de 50 até aos 80 °C resultou no aumento de avermelhamento (Figura 20). No entanto com a temperatura de ensaio de 90 °C verificou-se uma redução substancial do avermelhamento, o que poderá ser explicado pelo facto de o NO_2 se ter convertido parcialmente em NO (equação 1.4). Face a estes resultados a temperatura do banho foi mantida nos 80 °C.

Após a otimização da temperatura de ensaio procedeu-se à otimização do volume de água utilizado no mesmo, sendo que esse volume se encontra diretamente relacionado não só com a uniformidade da temperatura ao longo de todo o volume, mas também com a facilidade em manter a temperatura constante. Esta variável foi denominada de volume de água do banho.

Os resultados permitiram concluir que a diminuição do volume de água do banho até então utilizado, 600 mL, para 400 mL permitiu não só garantir uma temperatura mais homogênea em todo o banho-maria, como facilitou o controlo da mesma (Figura 21).

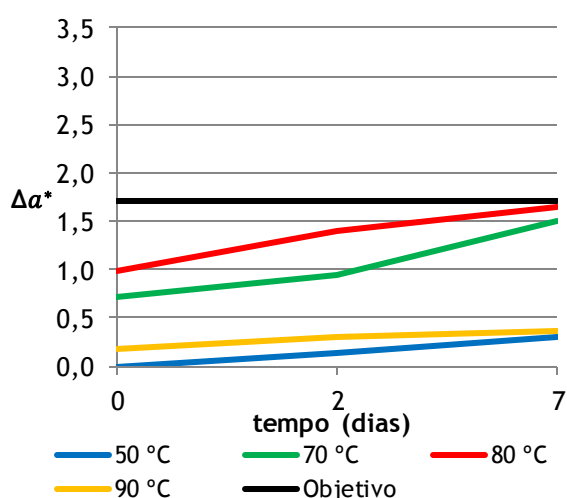


Figura 20. Variação do avermelhamento do material com a temperatura de ensaio.

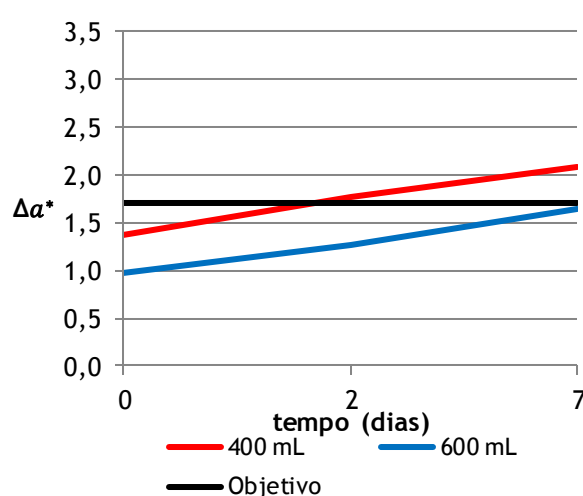


Figura 21. Variação do avermelhamento do material em função do volume de água do banho.

Foi também testado um volume do banho de 200 mL, contudo verificou-se que este não só não cobria, numa fase inicial, o balão, como era insuficiente para garantir a manutenção da temperatura durante o ensaio. Determinou-se então que o volume de água do banho otimizado foi 400 mL, o qual passou a ser utilizado nos ensaios posteriores.

Relativamente à posição da amostra no interior do balão, foram testadas duas posições diferentes: amostra com a sua superfície submersa na solução ou suspensa, sendo que no último caso a amostra não se encontrava em contacto com a solução.

A diferença observada entre as duas posições da amostra testada foi que a amostra submersa na solução sofreu avermelhamento, pelo contrário, a amostra suspensa não sofreu avermelhamento (Figura 22). Uma possível explicação para o resultado da amostra suspensa, será um possível défice de meio alcalino, que torna o avermelhamento propício, uma vez que não contacta com a solução. Manteve-se, portanto, a condição inicial do método considerando a submersão da superfície das amostras.

De salientar que num projeto anterior^[37] foi testada também a amostra submersa mas com a superfície voltada para cima e não se verificou descoloração evidente.

Por fim foram comparados dois tipos diferentes de balões, um com apenas uma tubuladura, utilizado inicialmente, e outro com uma tubuladura principal e uma tubuladura lateral, de menores dimensões. Isto porque uma das maiores condicionantes deste método experimental é o facto de a introdução do hidróxido de sódio e da amostra, ao fim de 1 hora, exigir a separação entre o balão e o condensador, o que provoca a perda de NO_2 , proveniente tanto do balão como do condensador.

Na Figura 23 encontram-se representados os resultados para os diferentes tipos de balões, onde é relacionado o Δa^* com as diferentes medições realizadas ao longo de uma semana.

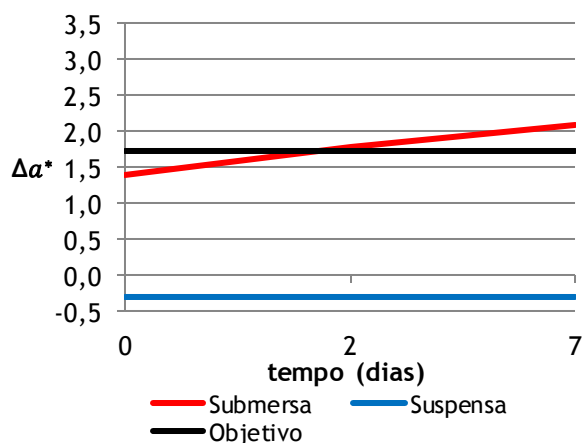


Figura 22. Variação do avermelhamento em função da posição da amostra.

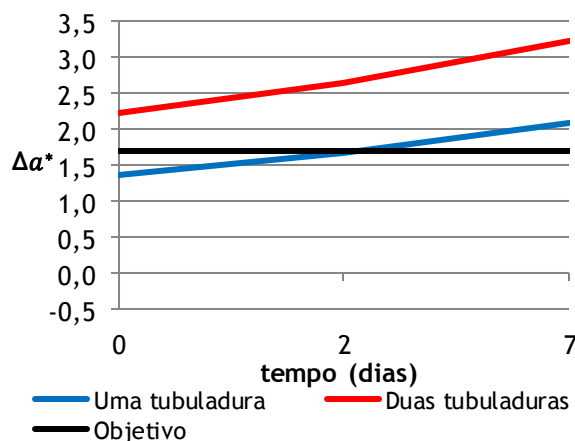


Figura 23. Variação do avermelhamento em função do tipo de balão utilizado.

A utilização de um balão com uma tubuladura lateral proporcionou ao utilizador abrir e fechar a tubuladura do balão facilmente e rapidamente, sem a saída significativa de NO_2 , resultando num maior avermelhamento das amostras, como é observável na Figura 23. Ficou então estabelecida a utilização do balão com duas tubuladuras em detrimento do balão com apenas uma tubuladura. De salientar que usando estas condições otimizadas o valor de Δa^* alcançado logo após o ensaio é superior ao do objetivo inicial ($\Delta a^* = 1,7$).

Na Figura 24 encontra-se uma imagem onde se compara uma amostra padrão, não submetida ao método TMG 357, com uma amostra que foi submetida ao método TMG 357 com as condições otimizadas, sendo possível observar a diferença de tonalidade entre as duas amostras, isto é, o avermelhamento da amostra após ter sido submetida ao ensaio sob as condições otimizadas do método TMG 357.



Figura 24. Comparação entre uma amostra padrão e uma amostra obtida pelas condições otimizadas.

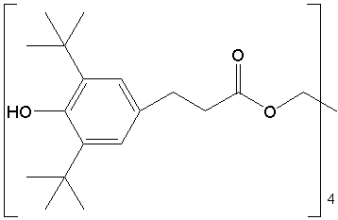
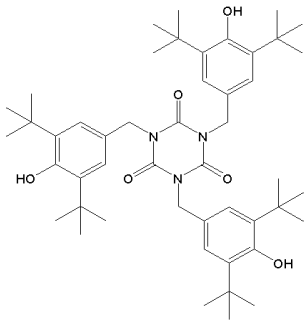
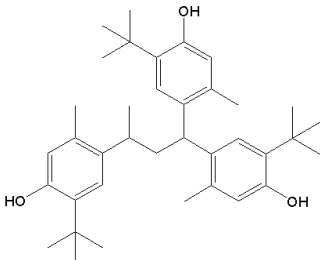
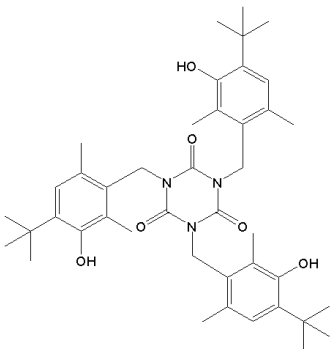
4.2 Estudo de propriedades dos antioxidantes fenólicos

Foi efetuado um conjunto de ensaios que consistiu na avaliação da reatividade dos antioxidantes fenólicos, a corroboração entre a capacidade de descoloração destes e a sua estabilidade oxidativa e a incorporação dos mesmos na formulação de pastas de um material polimérico que não continha antioxidantes fenólicos e avaliação da respetiva descoloração e estabilidade térmica por diferentes métodos.

4.2.1 Avaliação da Reatividade de Antioxidantes Fenólicos

A fim de avaliar a reatividade de antioxidantes fenólicos com NO_2 e também a influência de um meio alcalino utilizou-se o método experimental presente no subcapítulo 3.1.4, testando diferentes antioxidantes fenólicos quer com estruturas diferentes quer de fornecedores distintos. Na Tabela 3 encontram-se representadas as principais características dos diferentes antioxidantes fenólicos estudados. Relativamente à estrutura química as principais diferenças são possuírem o grupo fenólico mais ou menos impedido (1 ou 2 grupos *terc*-butilo) e a presença/ausência do anel central isocianurato.

Tabela 3. Principais características dos diferentes antioxidantes fenólicos estudados.

Antioxidante fenólico	Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Estrutura química	Nº de grupos fenólicos	Cor inicial
Songnox 1010	1178		4	Branco
Irganox 1010				
ADK STAB AO-60				
Songnox 3114	784		3	Branco
Lowinox CA22	545		3	Branco
Songnox 1790	700		3	Branco
Cyanox 1790				

Os ensaios para cada antioxidante fenólico, foram efetuados em paralelo, aplicando o método experimental na ausência e na presença de meio alcalino, tendo este sido alcançado através da adição de DABCO 33-LV ao reator. A avaliação da influência de formulação de um determinado antioxidante fenólico pelos diferentes fornecedores foi também estudada. Após a injeção de NO_x seguiram-se duas etapas consecutivas do ensaio: 16 horas na ausência de luz natural (Etapa 1) e 6 horas sob a incidência de luz natural (Etapa 2).

Os antioxidantes fenólicos que apresentaram uma maior tendência para descolorar foram aqueles com estrutura química igual ao Songnox 1010 e o Songnox 3114, seguidos do Lowinox CA22, sendo que os que apresentaram menor tendência para descolorar foram os antioxidantes com estrutura química igual ao Songnox 1790.

Os antioxidantes fenólicos com uma estrutura química igual ao Songnox 1010 foram bastante propícios a avermelhar, na presença de NO_x e de um meio alcalino, sendo que mesmo na ausência deste último, estes antioxidantes fenólicos adquiriram cor amarela (Tabela 4), o que está de acordo com o mecanismo da Figura 8. O retorno à cor original do antioxidante quando as amostras foram expostas posteriormente à luz natural durante 6 horas, comprovou a eficácia desta na remoção da tonalidade vermelha/amarela.

Relativamente ao antioxidante Songnox 3114, a amostra adquiriu uma tonalidade azul na situação em que a injeção de NO_x foi acompanhada da adição de DABCO 33-LV (Tabela 5). Quando apenas foi injetado NO_x a amostra adquiriu cor amarela, sendo que em ambos os ensaios após exposição à luz natural provocou a mudança de tonalidade. No entanto no caso do primeiro ensaio a cor voltou à original (branco), no caso do segundo ensaio a cor passou de azul a amarelo, ou seja, não voltou à cor inicial.

No caso do antioxidante Lowinox CA22, verificou-se que a presença do meio alcalino não condicionou o ensaio, sendo que tanto quando apenas se injetou NO_x , como quando esta injeção se fez acompanhar da adição de DABCO 33-LV, o resultado foi sempre o amarelecimento da amostra (Tabela 5). A exposição à luz natural não teve um efeito tão preponderante como teve para os restantes antioxidantes fenólicos, resultando neste caso apenas na redução do amarelecimento.

Os antioxidantes Songnox 1790 e Cyanox 1790 apresentaram um comportamento diferente relativamente aos restantes antioxidantes estudados, em todas as situações dos ensaios, tendo-se verificado a obtenção de uma ligeira tonalidade amarela ao fim de 16 horas na ausência de luz natural e, o desaparecimento da mesma após exposição à luz natural (Tabela 6). A ausência de uma descoloração elevada, como avermelhamento ou azulamento, deve-se à estrutura química do antioxidante fenólico, cujo grupo central é um isocianurato, que se trata de um anel inerte e estável em termos térmicos, impedindo, em parte, a ocorrência de reações que envolvam os grupos fenólicos com estrutura química como as observadas nas Figuras 8 e 9. Esta estrutura apresenta o anel fenólico mais impedido (pentassubstituído), resultando numa maior estabilidade do antioxidante fenólico^[39].

Tabela 4. Fenômenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 1010, Irganox 1010 e ADK STAB AO-60.

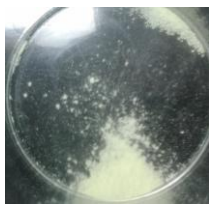
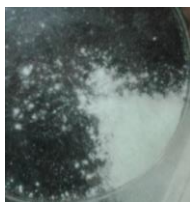







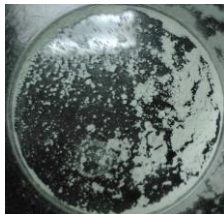

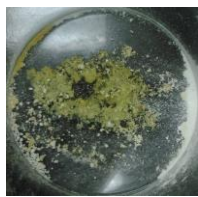





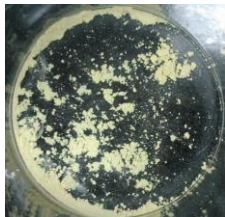


Antioxidante Fenólico	Tipo de Ensaio	Etapa 1	Etapa 2
Songnox 1010	Apenas injeção de NO_x	 Amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Vermelho	 Branco
Irganox 1010	Apenas injeção de NO_x	 Amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Vermelho	 Branco
ADK STAB AO-60	Apenas injeção de NO_x	 Amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Vermelho	 Branco


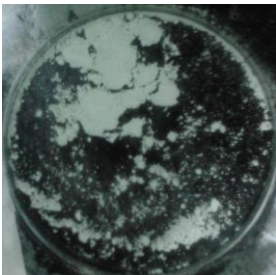


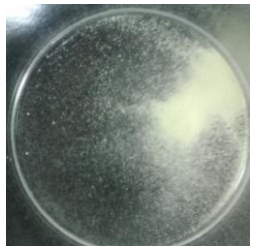
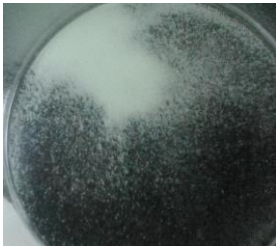


Tabela 5. Fenômenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 3114 e Lowinox CA22.

Antioxidante Fenólico	Tipo de Ensaio	Etapa 1	Etapa 2
Songnox 3114	Apenas injeção de NO_x	 Amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Azul	 Amarelo
Lowinox CA22	Apenas injeção de NO_x	 Amarelo	 Menos Amarelo
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Amarelo	 Menos Amarelo

Apesar de o Songnox 1790 e Songnox 3114 terem o grupo central em comum, o anel isocianurato, o Songnox 3114 apresenta maior tendência para descoloração (azulamento) pois apresenta grupos fenólicos com estrutura igual ao fenol presente na Figura 7 do subcapítulo 2.2.1, ou seja, é um fenol impedido (tetrassubstituído).

Estes ensaios comprovaram também que o meio alcalino torna propício o avermelhamento e que a exposição à luz natural reduz de facto a descoloração, nomeadamente o avermelhamento e amarelecimento.

Tabela 6. Fenômenos de descoloração dos antioxidantes Songnox 1790 e Cyanox 1790.

Antioxidante Fenólico	Tipo de Ensaio	Etapa 1	Etapa 2
Songnox 1790	Apenas injeção de NO_x	 Ligeiramente amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Ligeiramente amarelo	 Branco
Cyanox 1790	Apenas injeção de NO_x	 Ligeiramente amarelo	 Branco
	Injeção de NO_x com adição de DABCO 33-LV	 Ligeiramente amarelo	 Branco

4.2.2 Avaliação da Estabilidade Oxidativa dos Antioxidantes Fenólicos

Foram realizados ensaios num *DSC* a fim de serem obtidos os valores de *OIT* para os diferentes antioxidantes fenólicos, tendo estes sido dissolvidos em diferentes plastificantes (DIDP e DIUP). O propósito destes ensaios foi o estabelecimento de uma relação entre a estabilidade oxidativa de um antioxidante fenólico e a sua propensão para descolorar.

Na Figura 25 encontram-se representados os valores de *OIT* obtidos para as soluções dos vários antioxidantes fenólicos com os dois plastificantes utilizados.

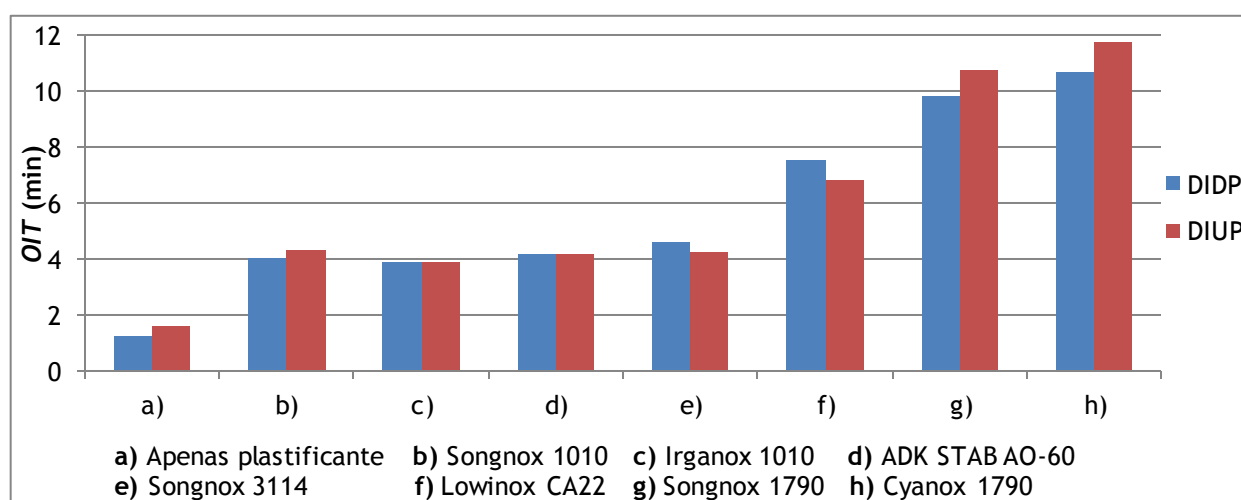


Figura 25. Valores de *OIT* obtidos para as diferentes combinações de plastificante e antioxidante fenólico.

Os antioxidantes fenólicos com estrutura química igual ao Songnox 1010 (Irganox 1010 e ADK STAB AO-60) e o Songnox 3114 foram aqueles que registaram menores valores de *OIT*, entre 4,2 e 4,6 minutos, resultantes da sua pior estabilidade oxidativa, o que se encontra de acordo com os resultados obtidos no subcapítulo anterior, onde apresentaram respetivamente avermelhamento e azulamento. Os valores de *OIT* correspondentes ao Lowinox CA22, cerca de 7 minutos, corroboram os resultados do subcapítulo anterior, pois este apresentou valores de *OIT* ligeiramente maiores aos apresentados pelo Songnox 3114 e do grupo do Songnox 1010, tal como apresentou descoloração, neste caso amarelecimento, ligeiramente inferior. Os Songnox 1790 e Cyanox 1790, antioxidantes fenólicos com a mesma estrutura química, foram os antioxidantes estudados que obtiveram maiores valores de *OIT*, entre 9,8 e 11,8 minutos resultantes da sua superior estabilidade oxidativa e congruentes com o seu desempenho nos ensaios do subcapítulo anterior, onde a única descoloração atingida foi um ligeiro amarelecimento.

De salientar também que, como seria de esperar, os antioxidantes fenólicos melhoram a estabilidade oxidativa dos plastificantes, facto comprovado quando se compara os valores de

OIT correspondentes a apenas o plastificante e ao plastificante contendo antioxidante fenólico. Além disso, verificou-se que os valores de *OIT* obtidos são semelhantes para ambos os plastificantes usados.

4.2.3 Incorporação de Antioxidantes Fenólicos na Formulação de Materiais Poliméricos

De forma a continuar o estudo relativo aos antioxidantes fenólicos e a comprovar a influência dos componentes básicos (DABCO 33-LV) do acabamento PUR procedeu-se à produção de filmes constituídos apenas por uma camada compacta de PVC de cor cinzenta clara, semelhante à usada num material PVC do tipo Garmex, incorporando nestes diferentes antioxidantes fenólicos. Os antioxidantes fenólicos incorporados foram o Songnox 1010, sabendo que este é propício ao avermelhamento, o Songnox 1790, sabendo que este não apresenta tendência para avermelhamento, e uma combinação destes, correspondente a metade de cada (em massa). Produziram-se quatro tipos de formulações distintas:

- 2PADJ17026 - formulação que não contém qualquer antioxidante fenólico;
- AO10 - formulação idêntica à anterior, mas adicionalmente com Songnox 1010;
- AO90 - formulação idêntica à primeira, mas adicionalmente com Songnox 1790;
- AO 10+90 - formulação idêntica à primeira, mas adicionalmente com Songnox 1010 e Songnox 1790.

De salientar que a formulação 2PADJ17026 contém um estabilizante térmico, mas de origem não fenólica.

O teor de cada antioxidante fenólico presente nos diferentes plastissóis encontra-se representado na Tabela 11, presente no Anexo 2.

Foi ainda comprovada a influência do acabamento de PUR na descoloração dos materiais. Para tal foram comparadas amostras destas 4 formulações sem e com acabamento.

O nível de avermelhamento dos filmes produzidos foi avaliado pelos métodos TMG 340, TMG 332 e TMG 357, tendo este sido realizado com as condições otimizadas apresentadas no subcapítulo 4.1, e a estabilidade térmica dos mesmos foi avaliada através de dois ensaios distintos de envelhecimento térmico.

Na Tabela 7 encontram-se representados os resultados para as amostras com acabamento de PUR referentes ao avermelhamento pelos métodos TMG 340, TMG 332 e TMG 357, onde os resultados do método TMG 340 correspondem às amostras após 72 horas de ensaio e os resultados do método TMG 357 correspondem a medições de cor realizadas após o ensaio, e os resultados referentes a ambos os envelhecimentos térmicos.

Em termos de descoloração como seria de esperar não ocorreu avermelhamento da amostra 2PADJ17026 (Δa^* negativo nos testes TMG 340/TMG 332 e próximo de zero no TMG 357), que

Tabela 7. Avermelhamento das amostras com acabamento PUR pelos métodos TMG 340, TMG 332 e TMG 357, e diferença total de cor referente aos envelhecimentos térmicos.

Amostra	Nível de avermelhamento (Δa^*)			Diferença total de cor (ΔE^*)	
	TMG 340	TMG 332	TMG 357	Envelhecimento a 120 °C	Envelhecimento a 100 °C
2PADJ17026	-0,17	-0,04	0,05	5,02	1,89
AO10	1,54	2,49	0,68	3,74	1,73
AO90	-0,12	-0,04	0,02	5,36	1,90
AO 10+90	1,71	2,40	0,73	4,66	1,81

não contém qualquer antioxidante fenólico no plastissol, bem como no caso da amostra AO90, que contém o antioxidante fenólico Songnox 1790, o que está concordante com o não avermelhamento observado no subcapítulo 4.2.1. O avermelhamento da amostra AO10 (Δa^* de 1,54 e 2,49, respetivamente nos testes TMG 340 e TMG 332, e 0,68 no TMG 357) foi atribuído à presença do Songnox 1010, o que é corroborado pelos dados observados no subcapítulo 4.2.1. No caso da amostra AO 10+90, esta atingiu um avermelhamento similar à amostra AO10, o que permitiu concluir que a utilização desta combinação de antioxidantes fenólicos não resultou num efeito antagónico, resultando no avermelhamento da amostra. De notar também o facto de se ter utilizado metade da quantidade de Songnox 1010 na produção da pasta AO 10+90, em relação à produção da pasta AO10, contudo foram atingidos níveis de avermelhamento similares em ambas as amostras.

A estabilidade térmica de um antioxidante fenólico aumenta com a sua capacidade de oxidar, sendo que neste caso os resultados obtidos, para ambos envelhecimentos térmicos, se encontram dentro do esperado, pois a amostra que obteve melhores resultados, isto é, menor diferença total de cor, foi a AO10, sendo esta também a que mais avermelhou, ou seja, que mais oxidou. Seguindo a mesma lógica, tanto a amostra 2PADJ17026 como a AO90 apresentam fraca estabilidade térmica e não apresentaram avermelhamento, significando que não existe oxidação. De salientar que a amostra que integra ambos os antioxidantes fenólicos, a AO 10+90, ao contrário dos resultados relativos ao nível de avermelhamento, em termos de estabilidade térmica apresenta um resultado intermédio entre a amostra AO10 e AO90.

No caso das amostras sem acabamento PUR, constatou-se que, pelos métodos TMG 340 e TMG 332, apenas sofreram amarelecimento, pelo que na Tabela 8 encontram-se representados os resultados em termos de Δb^* e não de Δa^* . São referidos também os resultados de envelhecimento térmico.

Tabela 8. Amarelecimento das amostras sem acabamento PUR pelos métodos TMG 340, TMG 332, e diferença total de cor referente aos envelhecimentos térmicos.

Amostra	Nível de amarelecimento (Δb^*)		Diferença total de cor (ΔE^*)	
	TMG 340	TMG 332	Envelhecimento a 120 °C	Envelhecimento a 100 °C
2PADJ17026	0,16	0,58	2,22	-
AO10	3,46	4,40	1,65	0,83
AO90	0,38	0,96	2,20	1,19
AO 10+90	8,29	8,19	2,21	0,89

Pelo TMG 340 as amostras sem acabamento sofreram apenas amarelecimento, devido ao facto de não possuírem acabamento, o qual proporcionaria o meio alcalino, conferido pela presença de aminas (nomeadamente *HALS*). Contrariamente ao esperado, nenhuma das amostras sem acabamento avermelhou pelo TMG 332, o qual providencia meio alcalino, pela aplicação da DABCO 33-LV. Estas amostras comprovaram ser mais estáveis em termos térmicos que as amostras com acabamento, o que significa que o acabamento usado prejudica a estabilidade térmica. De entre as amostras sem acabamento, verificou-se, como seria de esperar, um maior amarelecimento por parte da amostra AO10 em relação às amostras 2PADJ17026 e AO90, e tal como no caso dos ensaios das amostras com acabamento, melhor estabilidade térmica. Quanto à amostra AO 10+90 esta obteve um amarelecimento mais acentuado que as demais, podendo isto dever-se a um efeito sinérgico entre os antioxidantes fenólicos, não verificado no caso das amostras com acabamento. De salientar que não é apresentado o valor da amostra 2PADJ17026 relativo ao envelhecimento a 100 °C pois esta queimou-se no decurso do ensaio (por contacto com a parede da estufa), invalidando os respetivos resultados, bem como não foram realizados ensaios TMG 357 por falta de tempo e disponibilidade de equipamento.

4.3 Estudo das estruturas químicas de compostos que causam o avermelhamento

De forma a aprofundar o conhecimento relativo aos compostos que contribuem para a descoloração dos materiais, realizou-se um ensaio que consistiu na provocação do avermelhamento em amostras de um material de PVU Pelgon de cor branca, seguido da redução deste avermelhamento.

O avermelhamento foi provocado, utilizando o método TMG 340, sendo que a redução do avermelhamento das amostras que se seguiu foi obtido por dois métodos distintos:

- Por exposição a luz natural - as amostras foram colocadas ao sol durante 12 horas, sendo que se realizaram medições de cor ao fim de 6 e 12 horas;
- Por exposição a radiação UV - as amostras foram colocadas numa câmara UV durante 6 horas, sendo que se realizaram medições de cor ao fim de 3 e 6 horas.

Ao longo de todo o processo foram realizadas leituras das diferentes amostras no espectrofotômetro de *FT-IR*, sendo que nos espectros obtidos se procuraram alterações em picos específicos, relativos a ligações consideradas características dos compostos responsáveis pelo avermelhamento. Os espectros obtidos sofreram posterior tratamento, sob a forma das segundas derivadas em absorvância, pois este tratamento permite a eliminação de ruído originado pelo aparelho^[40], bem como a utilização da absorvância permite estabelecer uma relação direta com a concentração (equação 4.2).

Simultaneamente a estas leituras no espectrofotômetro de *FT-IR* efetuaram-se medições de cor nas amostras, com o objetivo de correlacionar o nível de avermelhamento destas com as alterações registadas nos picos relativos às ligações em estudo.

Recorrendo à literatura^[39,41,42], concluiu-se que as principais ligações características dos compostos responsáveis pelo avermelhamento são as ligações C=O (cetona α,β -insaturados), referentes a compostos quinonóides, correspondentes a um número de onda de 1689 cm^{-1} ^[43], e as ligações N=O (distensão assimétrica), características de grupos nitro ($-\text{NO}_2$), correspondentes a um número de onda 1539 cm^{-1} ^[43].

Foram efetuadas leituras em três pontos distintos de cada amostra, tendo-se verificado que tanto as medições de cor como os espectros obtidos eram sobreponíveis.

Na Figura 26 encontram-se representadas as estruturas generalizadas de alguns compostos responsáveis pelo avermelhamento dos materiais.

A correlação entre as ligações em estudo e o nível de avermelhamento foi feita relacionando o Δa^* com o valor da segunda derivada da absorvância, $\frac{d^2A}{d\bar{\nu}^2}$, correspondente aos picos a 1689 cm^{-1} para as ligações C=O e a 1539 cm^{-1} para as ligações N=O. Os espectros obtidos encontram-se presentes no Anexo 3, onde se encontram identificados os picos em questão.

Nas Figuras 27 e 28 encontram-se representados os resultados referentes ao avermelhamento das amostras e redução do avermelhamento das mesmas por exposição à luz natural (sol) e radiação UV, onde as medições 24 h, 48 h e 72 h correspondem, respetivamente, às amostras retiradas do método TMG 340 após 24 horas, 48 horas e 72 horas.

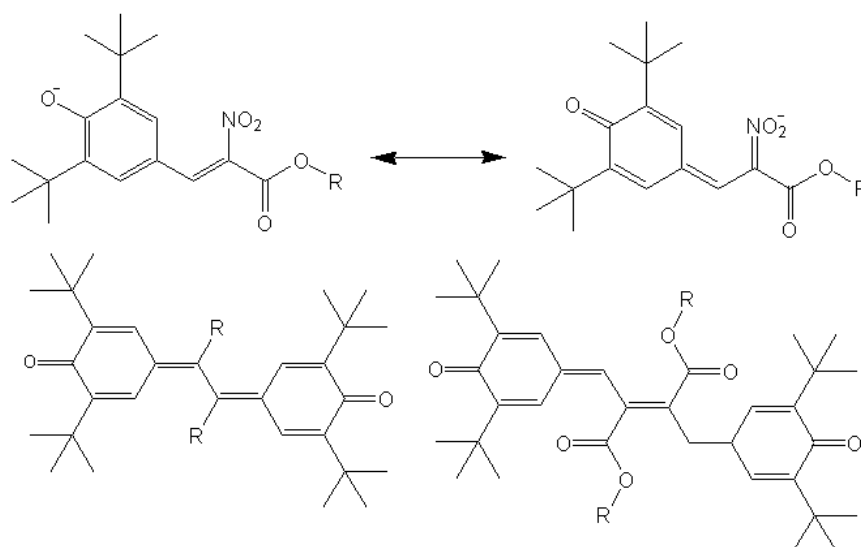


Figura 26. Estruturas generalizadas de alguns dos compostos responsáveis pelo avermelhamento (adaptado de [39,41,42]).

De notar que para a redução de avermelhamento por exposição à luz natural (sol) e por exposição à radiação UV foram utilizados provetes retirados de método TMG 340 após 72 horas.

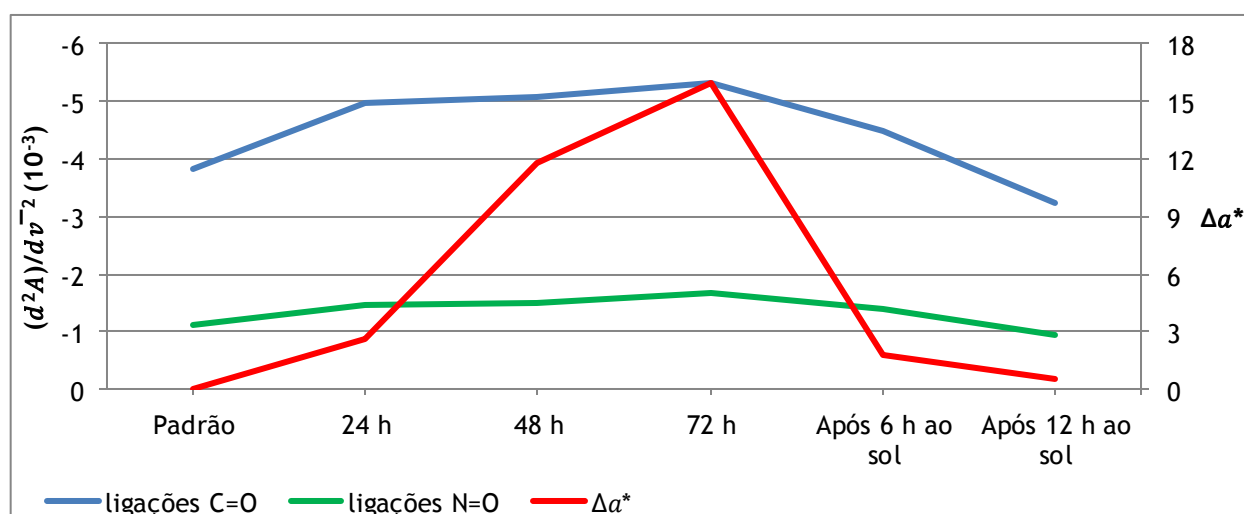


Figura 27. Evolução do avermelhamento e dos valores de $\frac{d^2A}{d\nu^2}$ ao longo do ensaio que terminou com a exposição das amostras ao sol.

O facto de os valores de $\frac{d^2A}{d\nu^2}$ das ligações em estudo, referentes à amostra padrão, não serem nulos deve-se, não ao avermelhamento, mas às próprias ligações C=O existentes quer nos antioxidantes quer no acabamento PUR dos materiais eventualmente associada a alguma oxidação dos antioxidantes fenólicos durante a produção dos materiais, sem aparecimento de compostos corados.

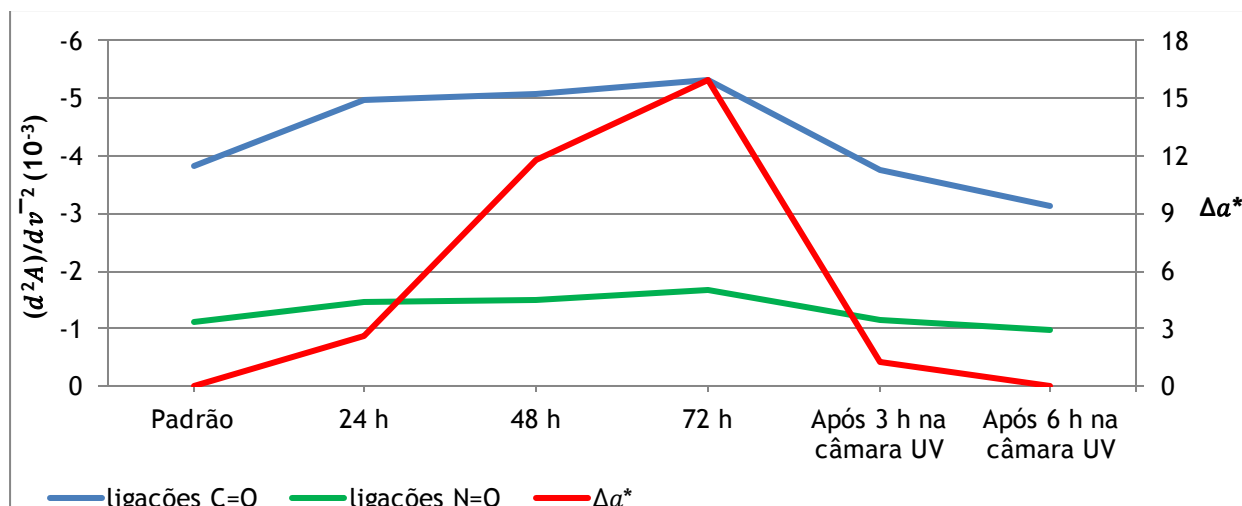


Figura 28. Evolução do avermelhamento e dos valores de $\frac{d^2A}{dv^2}$ ao longo do ensaio que terminou com a exposição das amostras à radiação UV.

Verificou-se que, com o aumento do nível de avermelhamento, ocorreu um aumento dos valores de $\frac{d^2A}{dv^2}$ das ligações C=O e N=O, correspondente a um aumento de concentração destas mesmas ligações, o que permite concluir que se deu um aumento da concentração dos compostos com estruturas similares às presentes na Figura 26. A mesma lógica foi observada na redução de avermelhamento das amostras, tendo-se registado a diminuição dos valores de $\frac{d^2A}{dv^2}$ das ligações em estudo, resultante da diminuição da concentração dos compostos responsáveis pelo avermelhamento. É também observável que os valores de $\frac{d^2A}{dv^2}$ referentes à ligações C=O em causa são superiores aos valores referentes às ligações N=O em estudo, devendo-se isto ao facto de, com base nas estruturas presentes na Figura 26, as ligações C=O se encontrarem presentes em todos os compostos que conferem aos materiais a coloração vermelha, ao contrário das ligações N=O. Na Figura 29 encontram-se as diferentes amostras do ensaio onde é notório o avermelhamento na amostra exposta a 72 horas e o desaparecimento da cor vermelha após a exposição 12 horas ao sol ou 6 horas na câmara UV.

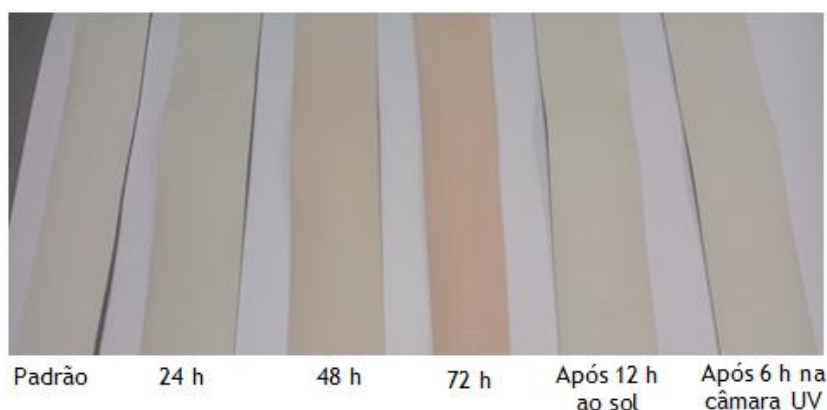


Figura 29. Diferentes amostras para cada uma das situações exploradas: padrão, após 24 h TMG 340, após 48 h TMG 340, após 72 h TMG 340, após 12 h ao sol e após 6 h na câmara UV.

4.4 Estudo das condições naturais que conduzem à descoloração

4.4.1 Ensaios em condições reais no armazém da TMG Automotive

Apesar dos métodos experimentais permitirem avaliar o nível de descoloração que um dado material poderá sofrer, estes não têm a capacidade de simular as condições ambientais que conduzem à descoloração dos materiais poliméricos, que por sua vez origina reclamações por parte dos clientes.

Foi com este intuito que se iniciou um estudo no armazém da TMG Automotive, mais propriamente na zona de cargas e descargas, para que se pudesse aproximar às condições a que estão sujeitos os materiais poliméricos que sofrem descoloração em utilização real, nomeadamente materiais de PVC e de PVU. O avermelhamento nestes locais deve-se principalmente à exposição dos materiais a uma atmosfera com elevados níveis de NO_x ^[17].

Os ensaios iniciaram-se com duas amostras de material de PVC, tipo Garmex de cor cinzenta clara, contendo o mesmo tipo de acabamento de PUR, sendo que a diferença entre estas era a integração, apenas numa das amostras, de antioxidantes fenólicos na formulação da camada compacta de PVC, mais propriamente Irganox 1010. As amostras foram colocadas no armazém a 21.11.2014 e realizou-se a última medição de cor das amostras no dia 03.07.2015, correspondendo a um período total de 32 semanas.

Constatou-se que o nível de avermelhamento (Figura 30) e de amarelecimento (Figura 31) da amostra que contém Irganox 1010 foi superior ao da amostra que não contém antioxidante fenólico na sua camada compacta.

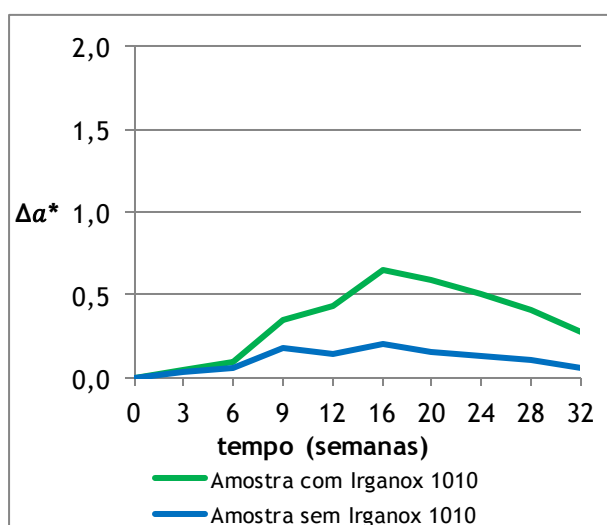


Figura 30. Variação de avermelhamento de amostras de material de PVC, tipo Garmex, no armazém.

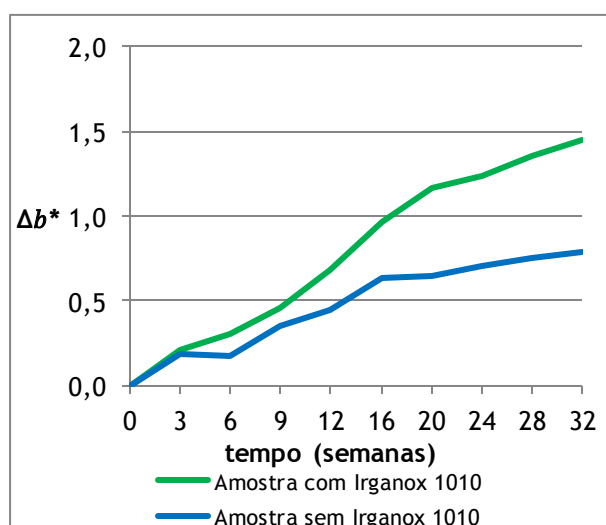


Figura 31. Variação de amarelecimento de amostras de material de PVC, tipo Garmex, no armazém.

Relativamente ao nível de avermelhamento (Δa^*), verificou-se um aumento desde o início do ensaio, tendo sido atingido um máximo ainda durante o período de inverno, o que está de acordo com o conhecimento da TMG Automotive relativo a este tipo de fenómenos. Em relação ao amarelecimento (Δb^*) observa-se um aumento contínuo até à última medição realizada. Isto poderá ser explicado, a partir da décima sexta semana, pela ausência das condições atmosféricas mais características da estação de inverno, não ocorrendo evolução para vermelho dos compostos com tonalidade amarela.

Os ensaios com duas amostras de material de PVU, tipo Pelgon de cor branca, uma sem acabamento e outra com acabamento, tiveram apenas início em meados de março de 2015, tendo sido a última medição realizada na primeira semana de julho de 2015, o que corresponde a um período de ensaio de 16 semanas. Os resultados de avermelhamento (Δa^*) e amarelecimento (Δb^*) das amostras de PVU encontram-se representados nas Figuras 32 e 33, respetivamente.

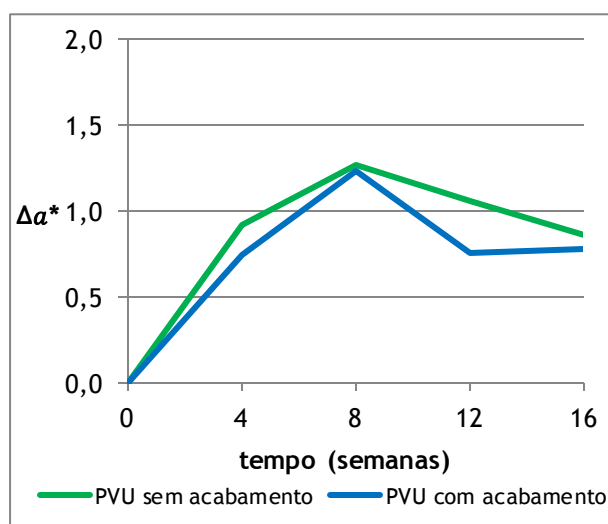


Figura 32. Variação de avermelhamento de amostras de material de PVU, tipo Pelgon, no armazém.

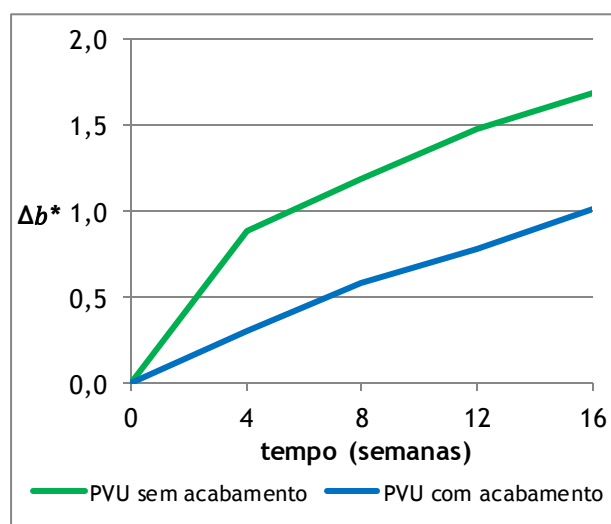


Figura 33. Variação de amarelecimento de amostras de material de PVU, tipo Pelgon, no armazém.

Ao fim de 16 semanas de exposição, verificou-se, no caso do material de PVU, que a amostra sem acabamento sofreu uma descoloração mais elevada, sobretudo em termos de amarelecimento com valores na ordem de 1,7. No que diz respeito ao avermelhamento, verificou-se que para ambas as amostras de material de PVU este atingiu um pico ao fim de 8 semanas, na ordem de 1,3, tendo após este período decrescido, enquanto que no caso do amarelecimento se registou, para ambas as amostras, um crescimento contínuo. O pico em termos de avermelhamento poderá indicar o consumo de algum composto presente na

camada superficial do material, nomeadamente de uma amina, visto que ocorre em ambas as amostras (sem e com acabamento).

De salientar ainda a superior descoloração do material PVU branco relativamente ao material PVC do tipo Garmex cinzento claro, apesar de em termos de cor inicial o PVU branco ser mais crítico (cor mais clara).

Além dos materiais PVC e PVU, também se avaliou a descoloração em armazém de um material TPE de cor bege (Anexo 4).

4.4.2 Ensaios em câmara de fluxo contínuo de NO_2

Uma das situações verificadas pela TMG Automotive é que o fenómeno de descoloração em materiais poliméricos, em condições naturais, é mais frequente nas estações de outono e inverno, períodos do ano em que se verificam temperaturas mais baixas e valores de humidade relativa mais altos. A fim de determinar quais as condições atmosféricas, neste caso condições de temperatura e humidade relativa, e a concentração de NO_2 que tornam mais propícia a descoloração dos materiais poliméricos, foram realizados ensaios numa câmara onde se expôs continuamente materiais poliméricos a uma atmosfera rica em NO_2 . As condições utilizadas para os diversos ensaios foram: concentração de NO_2 de 25 ppm, temperatura da instalação de 25 °C e humidade relativa de 50 %.

Inicialmente, realizou-se um ensaio de forma a testar a capacidade de descoloração, nomeadamente avermelhamento, da instalação, tendo-se colocado, durante 4 horas, no reator da instalação 1,3 g de um antioxidante fenólico que, segundo o subcapítulo 4.2.1, avermelhe, neste caso selecionou-se o Songnox 1010, de cor inicial branca. Adicionou-se também DABCO 33-LV ao sistema, cobrindo o Songnox 1010 com gotas da mesma. Na Figura 34 encontra-se uma comparação entre o Songnox 1010 antes e após o ensaio.



Figura 34. a) Songnox 1010 + DABCO 33-LV antes do ensaio; b) Songnox 1010 + DABCO 33-LV após o ensaio.

Como é visível, ocorreu o avermelhamento da amostra, sendo este mais intenso na área circundante às gotas de DABCO 33-LV. De salientar que as tonalidades cinzentas observadas se devem à placa onde se colocaram as amostras, que era de cor cinzenta.

Também se testou o Songnox 1010 sem adição de DABCO 33-LV, nas mesmas condições, mas não se verificou o amarelecimento do antioxidante anteriormente visto no subcapítulo 4.2.1 (Tabela 4). Seria necessário avaliar outras condições de ensaio.

Posteriormente testou-se a capacidade de descoloração da instalação num material polimérico. Escolheu-se para este efeito um material de PVU de cor branca, do tipo Pelgon, sabendo que este apresentara avermelhamento noutros ensaios realizados. Foram testadas algumas condições distintas, nomeadamente com e sem o espalhamento de DABCO 33-LV na amostra e a duração do ensaio.

Foi notório o maior avermelhamento da amostra sobre a qual se espalhou DABCO 33-LV (Tabela 9), sendo também relevante realçar que a duplicação do tempo de ensaio, no caso das amostras sem DABCO 33-LV, não resultou num aumento significativo de avermelhamento.

Tabela 9. Resultados relativos aos ensaios em câmara de NO_2 com o material de PVU.

Ensaio	Duração do ensaio (h)	Δa^*
Com DABCO 33-LV	4	1,84
Sem DABCO 33-LV	4	0,44
Sem DABCO 33-LV	8	0,51

Não foi possível proceder à determinação de quais as condições de temperatura, humidade relativa e concentração de NO_2 que tornam mais propícia a descoloração dos materiais poliméricos devido à falta de tempo para realizar os ensaios, pois ocorreram vários atrasos na receção de equipamentos.

5 Conclusões

O propósito desta dissertação foi o estudo de fenómenos de descoloração de materiais poliméricos, nomeadamente PVC e PVU.

Procedeu-se à otimização do método experimental TMG 357, um método de indução de *gas fading* considerado menos perigoso que os outros métodos internos da TMG Automotive, sendo que o objetivo passava por alcançar um avermelhamento superior ao conseguido pelo método TMG 340. Utilizando um tempo de ensaio de 45 min, uma solução aquosa de nitrito de sódio 1 %, um banho-maria com 400 mL e a temperatura de 80 °C, a superfície da amostra submersa e um balão com duas tubuladuras conseguiu-se um avermelhamento superior ao objetivo, imediatamente após o ensaio.

De forma a estudar diversas propriedades de alguns antioxidantes fenólicos procedeu-se à exposição destes a NO_x e em alguns ensaios a DABCO 33-LV, dos quais se concluiu que os antioxidantes fenólicos com estruturas iguais ao Songnox 1010 são propícios a descoloração, nomeadamente amarelecimento e avermelhamento, enquanto que os antioxidantes fenólicos com estruturas iguais ao Songnox 1790 apenas apresentam um ligeiro amarelecimento. A descoloração dos antioxidantes fenólicos foi relacionada com a sua estabilidade oxidativa, sendo que os antioxidantes fenólicos que apresentaram maior descoloração são aqueles que apresentam pior estabilidade oxidativa, e vice-versa. Efetuaram-se também diversos ensaios de indução de *gas fading* em filmes de camada compacta de PVC, de cor cizenta clara, sem e com acabamento PUR, com diversas combinações de antioxidantes fenólicos, dos quais resultou que os filmes com Songnox 1010 e uma combinação de Songnox 1010 e Songnox 1790 apresentaram maior descoloração, sendo que no caso do filmes com Songnox 1790 e sem qualquer antioxidante fenólico não se registou avermelhamento, mas apenas amarelecimento (no caso das amostras sem acabamento PUR). Contudo as amostras que apresentaram maior descoloração foram também aquelas que apresentam melhores resultados em termos de envelhecimento térmico, e vice-versa.

Utilizando o TMG 340 como método de descoloração de um material PVU de cor branca e posterior exposição ou à luz natural ou à radiação UV como métodos de redução da descoloração, comprovou-se, respetivamente, com o aumento e diminuição da segunda derivada da absorvância relativa a picos específicos do registo de *FT-IR*, que os compostos responsáveis pelo avermelhamento contêm estruturas quinonóides e grupos nitro na sua estrutura.

Das amostras colocadas no armazém concluiu-se que de facto estes são localizações propícias à descoloração dos materiais poliméricos. Na câmara de fluxo contínuo de NO_2 conseguiu-se comprovar que é possível utilizá-la como método de descoloração por *gas fading* de amostras.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O projeto desenvolvido teve como objetivo o estudo de fenómenos de descoloração de materiais de PVC e PVU.

Através da otimização do método TMG 357, foi possível obter níveis de avermelhamento superiores aos obtidos por outros métodos, considerados menos seguros.

Utilizando a espectroscopia no infravermelho (*FT-IR*), foi possível associar os compostos com grupos nitro e estruturas quinonóides ao avermelhamento de materiais poliméricos.

Os antioxidantes fenólicos que apresentam maior propensão para avermelhar apresentam menor estabilidade oxidativa e maior estabilidade térmica.

Foi possível correlacionar, ao nível de antioxidantes fenólicos, a propensão para avermelhar com a estabilidade oxidativa e o desempenho em termos de envelhecimento térmico (avaliando este em camadas compactas de PVC).

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Para complementar o estudo de fenómenos de descoloração de materiais poliméricos testou-se métodos alternativos de remoção da descoloração, nomeadamente utilizando uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio 10 % (Anexo 5).

Utilizou-se um método alternativo para detetar a presença de antioxidantes fenólicos em diversas matérias-primas que integram a formulação dos materiais poliméricos (Anexo 6).

Foi também analisada a evolução da descoloração após sucessivos avermelhamentos e reduções dos mesmos (Anexo 7).

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

As limitações desta dissertação passaram pela falta de tempo para realizar determinados ensaios devido sobretudo a atrasos na receção de determinados equipamentos, nomeadamente a garrafa de NO₂ e o respetivo detetor, bem como pela falta de disponibilidade de certos equipamentos devido à elevada e regular utilização dos mesmos.

De modo a aprofundar o conhecimento relativo aos fenómenos de descoloração são sugeridas as seguintes propostas:

- Prosseguir com os ensaios em câmara de fluxo contínuo de NO_2 de modo a estudar a influência das variáveis temperatura, humidade relativa e concentração de NO_2 nos fenómenos de descoloração;
- Explorar técnicas de análise alternativas às até então usadas, como por exemplo *GC-MS*, visando uma mais exata caracterização dos compostos cromóforos responsáveis pela descoloração e dos compostos que se formam após a redução da descoloração;
- Testar a redução do nível de avermelhamento de materiais poliméricos utilizando radiações com diferentes comprimentos de onda;
- Explorar outras soluções para a remoção da descoloração dos materiais;
- Implementar um sistema de aquecimento mais eficaz no método TMG 357 (por exemplo manta de aquecimento). Avaliar novamente o aumento da concentração de NaNO_2 com as condições otimizadas.

6.4 Apreciação final

A realização desta dissertação permitiu explorar não só o ambiente empresarial, mas também o modo de funcionamento de uma indústria. Possibilitou a aquisição de conhecimentos relacionados com a temática estudada, com a indústria de polímeros no geral, relativamente aos processos de produção dos diferentes materiais poliméricos, e de testes e ensaios realizados para o controlo de qualidade dos mesmos. Permitiu também o aprofundamento do conhecimento de técnicas de análise, como o *FT-IR*.

Referências

- [1]. Banco de Portugal; “Análise do Setor Automóvel - Estudos da Central de Balanços”, Portugal, dezembro de 2013.
- [2]. Dero, Brigitte; “The PVC industry in Europe and Sustainable Development”, VinylPlus, Colónia, Alemanha, 17 de março de 2014.
- [3]. Verlag, Carl Hanser; “Polyvinyl Chloride (PVC) - Trend Report”, *Kunststoffe International*, Munique, Alemanha, outubro de 2014.
- [4]. Allsopp, Michael W., Vianello, Giovanni; “Poly(Vinyl Chloride)”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [5]. All About Plastic Moulding, Polyvinyl Chloride (PVC), <http://www.plasticmoulding.ca/polymers/pvc.htm>, consultado a 15/05/2015.
- [6]. British Plastics Federation, Polyvinyl Chloride PVC, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PVC.aspx>, consultado a 15/05/2015.
- [7]. Prospector, Polyvinyl Chloride (PVC), <http://plastics.ulprospector.com/pt/generics/46/polyvinyl-chloride-pvc>, consultado a 15/05/2015.
- [8]. The Essential Chemical Industry online, Polyurethanes, <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html>, consultado a 20/05/2015.
- [9]. Bayer MaterialScience, Polyurethanes, <http://pslc.ws/macrog/urethane.htm>, consultado a 20/05/2015.
- [10]. American Chemistry Council, Introduction to Polyurethanes, <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes>, consultado a 20/05/2015.
- [11]. Prospector, Thermoplastic Polyurethane (TPU), <http://plastics.ulprospector.com/pt/generics/54/thermoplastic-polyurethane-tpu>, consultado a 20/05/2015.
- [12]. Barómetro Inovação, TMG Automotive, <http://www.barometro.cotecportugal.pt/website/successpractices/case/cid/28>, consultado a 08/05/2015.
- [13]. TMG Automotive, http://www.tmg.pt/_automotive/pt_auto.html, consultado a 08/05/2015.
- [14]. Rodolfo, António, Nunes, Luciano R., Ormanji Wagner; “Tecnologia do PVC”, Braskem, São Paulo, Brasil, 2006.

- [15]. Jacoby, Philip; “The Effect of Hindered Phenol Stabilizers on Oxygen Induction Time (OIT) Measurements, and The Use of OIT Measurements to Predict Long Term Thermal Stability”, *Mayzo Corporation*, Norcross, Georgia, Estados Unidos da América, 2003.
- [16]. Paoli, Marco-Aurelio De; “Degradação e Estabilização de Polímeros”, 2ª Versão, Chemkeys, São Paulo, Brasil, 2008.
- [17]. Sivy, George T.; “Discoloration of Elastomeric Joint Sealants”, *Sika Corporation*, 2012.
- [18]. Holleman, Arnold Frederik, Wiberg, Egon; “Inorganic Chemistry”, Academic Press, California, Estados Unidos da América, 2001.
- [19]. Kuhn, Tino; “Discoloration of White Plastics”, Kronos International, Leverkusen, Alemanha, 2010.
- [20]. Gardette, Jean-Luc, Lemaire, Jacques; “Reversible Discoloration Effects in the Photoaging of Poly(Vinyl Chloride)”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol.3, No.2, junho de 1997.
- [21]. Ampacet, Yellowing and Pinking of White PE/PP, <http://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/>, consultado a 18/05/2015.
- [22]. Kamal, Musa R.; “Weatherability of Plastic Materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, No.4, 1967.
- [23]. Maxwell, A. S., Broughton, W. R., Dean, G., Sims, G. D.; “Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials”, National Physical Laboratory, Middlesex, Reino Unido, 2005.
- [24]. Afonso, Maria A. R. L.; “Estudo dos processos químicos envolvidos no amarelecimento/avermelhamento de materiais PVC/PUR”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2015.
- [25]. AATCC Test Method 164-2001, 2005, “Colorfastness to Oxides of Nitrogen in the Atmosphere under High Humidities”.
- [26]. Ângelo, Joana, Andrade, Luísa, Mendes, Adélio; “Highly Active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions”, *Applied Catalysis A: General*, 484, 17-25, 2014.
- [27]. “A Guide to Understanding Color Communication”, *X-Rite Corporation*, Michigan, Estados Unidos da América, 2007.
- [28]. Adobe Technical Guides, Color Models - CIELAB, http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html, consultado a 22/05/2015.
- [29]. Kheng, Leow Wee; “Color Spaces and Color-Difference Equations”, Department of Computer Science, National University of Singapore, 19 de fevereiro de 2002.

- [30]. NP EN ISO 105-A05 1998, 1997, Têxteis, Solidez dos Tintos, “Parte A05: Método para a avaliação instrumental da alteração da cor para determinação do índice da escala de cinzentos”.
- [31]. Anónimo, “Fourier Transform Infra-red (FTIR) Spectroscopy”, Department of Physics, National University of Singapore.
- [32]. Anónimo, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry”, ThermoNicolet, 2001.
- [33]. Stuart, Barbara; “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, *Analytical Techniques in the Sciences*, 2004.
- [34]. Anónimo, “Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in Polymers”, Department of Chemistry, Colby College, Waterville, Maine, Estados Unidos da América.
- [35]. Blaine, Roger L., Harris, Mary B.; “A proposed reference material for oxidative induction time by differential scanning calorimetry”, *Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques*, ASTM STP 1326, American Society for Testing and Materials, 1997.
- [36]. “Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry”, ASTM D 3895, 2014.
- [37]. Kovárová, J., Rotschová, J., Brede, O., Burgers, M., “The effect of transformation productions of antioxidant BHT on the initial stages of thermo- and photo-oxidation of LDPE”, *Canadian Journal of Chemistry*, 73, 1862-1868, 1995.
- [38]. Pereira, Joana M.; “Estudo dos processos químicos envolvidos na descoloração de materiais PVC/PUR”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.
- [39]. Vulic, Ivan, Vitarelli, Giacomo, Zenner, John M.; “Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution”, *Polymer Degradation and Stability*, 78, 27-34, 2002.
- [40]. Willis, H. A., Maas, J. H. van der, Miller, R. G. J.; “Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy”, 3ª Edição, Wiley, Nova Iorque, Estados Unidos da América, 1987.
- [41]. Bradley, William, Sanders, John D.; “Derivatives of Stilbenequinone”, *Journal of the Chemical Society*, 480-486, 1962.
- [42]. Wagner, H.; “Aufklaerung der beim Lagern hochweisser und pastellfarbiger Textilien auftretenden Vergilbungen”, *Melliand Textilberichte*, 63, 291, 1982.
- [43]. “Table of Characteristic IR Absorptions”, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado, Estados Unidos da América.

- [44]. “Azo Dyes: The Synthesis of Para Red from *para*-Nitroaniline”, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado, Estados Unidos da América, 2004.

Anexo 1 Determinação da quantidade mássica de antioxidante fenólico necessária

A determinação da massa necessária de cada antioxidante fenólico a utilizar no método experimental presente no subcapítulo 3.1.4 baseou-se no mecanismo de reação presente na Figura 8, onde uma molécula de NO_2 reage com um fenol. Assumiu-se então que cada molécula de NO_2 reagiria com cada grupo fenólico presente na molécula dos diversos antioxidantes fenólicos utilizados. Foi também assumido que, segundo a equação 1.2, todo o NO se converteria em NO_2 . Utilizou-se por ensaio um volume de injeção de 12 mL de NO, retirado da garrafa a 3 bar.

A equação A1.1 permitiu determinar o volume ocupado pelo NO_2 no reator, sendo que a equação A1.2 permitiu calcular a respetiva quantidade molar de NO_2 . Atendendo depois ao número de grupos fenólicos presente em cada antioxidante e, portanto, à proporção estequiométrica entre este e o número de moles de NO_2 , pela equação A1.3 determinou-se a quantidade mássica de cada antioxidante.

$$P_{\text{garrafa}} \times V_{\text{injeção}} = P_{\text{reator}} \times V_{\text{ocupado pelo NO}_2} \quad (\text{A1.1})$$

$$P_{\text{reator}} V_{\text{ocupado pelo NO}_2} = n_{\text{NO}_2} R T_{\text{reator}} \Leftrightarrow n_{\text{NO}_2} = \frac{P_{\text{reator}} V_{\text{ocupado pelo NO}_2}}{R T_{\text{reator}}} \quad (\text{A1.2})$$

$$n_{\text{AO}_x} = \frac{m_{\text{AO}_x}}{M_{\text{AO}_x}} \quad (\text{A1.3})$$

Onde R é a constante dos gases ideais, tendo esta o valor de $0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$.

Na Tabela 10 encontram-se representadas as características dos diferentes antioxidantes fenólicos utilizados consideradas relevantes e a respetiva quantidade mássica necessária.

Tabela 10. Características dos diferentes antioxidantes fenólicos utilizados e a respetiva quantidade mássica necessária.

	Songnox 1010 / Irganox 1010 / ADK STAB AO-60	Songnox 3114	Lowinox CA22	Songnox 1790 / Cyanox 1790
Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1178	784	545	700
Nº de grupos fenólicos	4	3	3	3
Massa (g)	0,43	0,38	0,27	0,34

Anexo 2 Produção de filmes de materiais de PVC

Para realizar os ensaios presentes no subcapítulo 4.2.3 procedeu-se à produção de filmes constituídos apenas por uma camada compacta de PVC, semelhante à usada num material PVC do tipo Garmex de cor cinzenta clara, tendo estes sido produzidos submetendo os plastissóis a uma temperatura de 210 °C, durante 1 minuto, numa *Werner Mathis AG*, pertencente à TMG Automotive.

Na Tabela 11 encontra-se a diferença em termos de antioxidante fenólico presente na composição dos diferentes plastissóis, onde phr designa *per hundred resin*, significando isto por exemplo, que 0,1 phr equivalem a 0,1 g do composto por 100 g de resina (neste caso PVC).

Tabela 11. Teor de antioxidante fenólico nos diferentes plastissóis.

Referência	2PADJ17026	AO10	AO90	AO 10+90
Songnox 1010	-	0,1 phr	-	0,05 phr
Songnox 1790	-	-	0,1 phr	0,05 phr

Anexo 3 Espectros no Infravermelho (FT-IR)

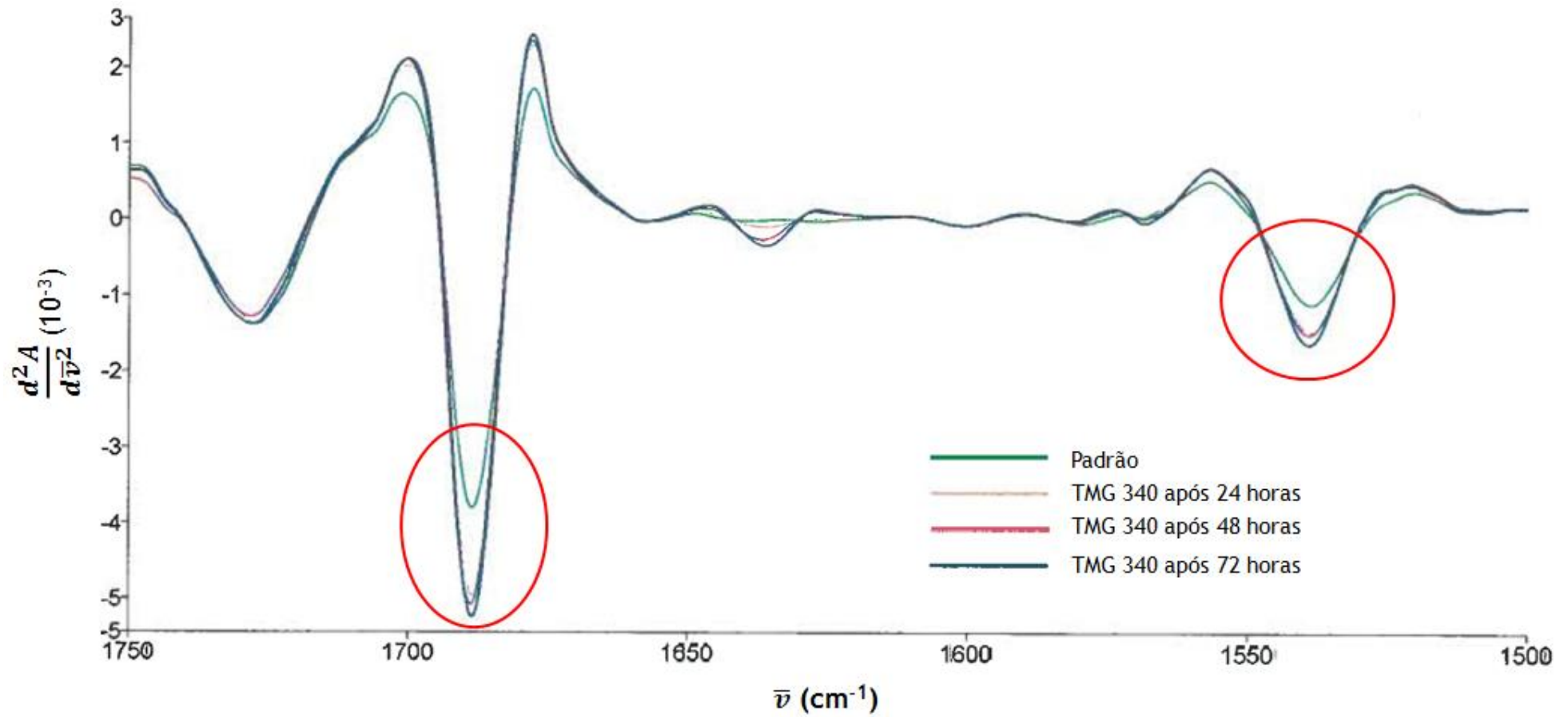


Figura 35. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registro ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo ao avermelhamento das amostras do subcapítulo 4.3.

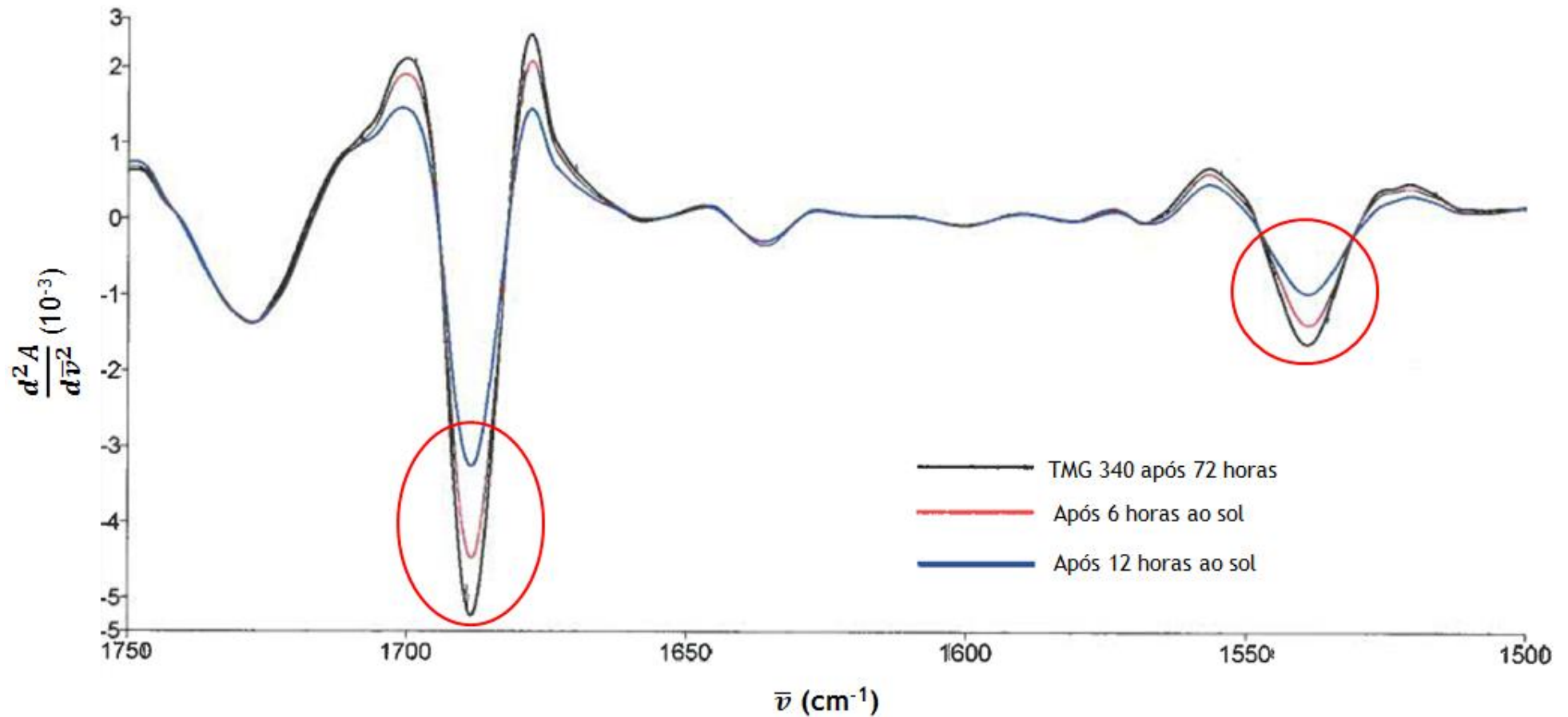


Figura 36. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registo ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo à redução do nível de vermelho por exposição à luz natural das amostras do subcapítulo 4.3.

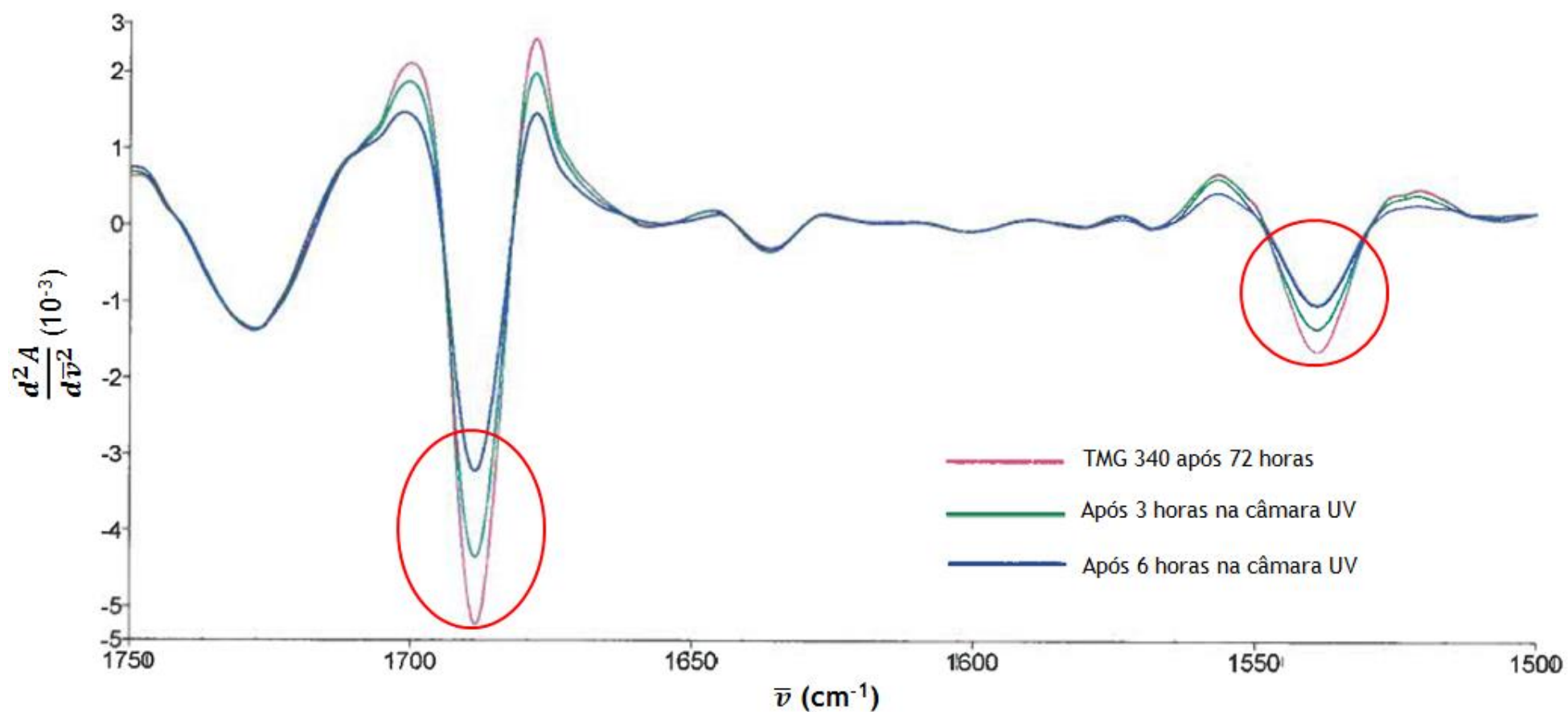


Figura 37. Espectro no infravermelho do material PVU de cor branca, tipo Pelgon, de segunda derivada em absorvância do registo ATR na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} relativo à redução do nível de vermelho por exposição à radiação UV das amostras do subcapítulo 4.3.

Anexo 4 Ensaio no armazém com materiais de TPE

A par da colocação dos materiais de PVU, tipo Pelgon, no armazém a 13.03.2015, foram também colocados numa caixa duas amostras de materiais de TPE de cor bege, uma amostra da etapa de extrusão, denominado TPE de extrusão, e outra amostra com acabamento, denominado de TPE com acabamento.

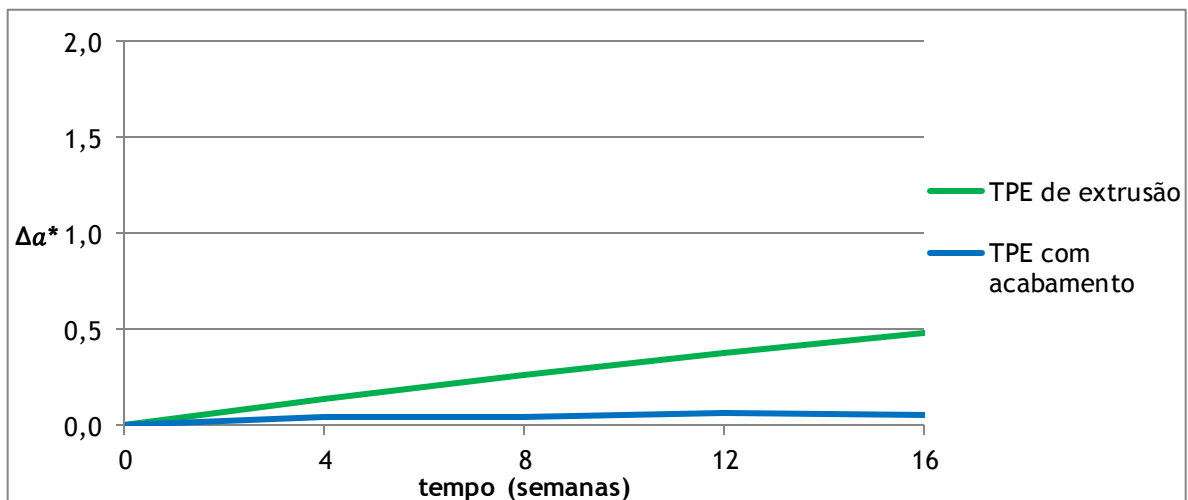


Figura 38. Variação de avermelhamento de amostras de material de TPE, no armazém.

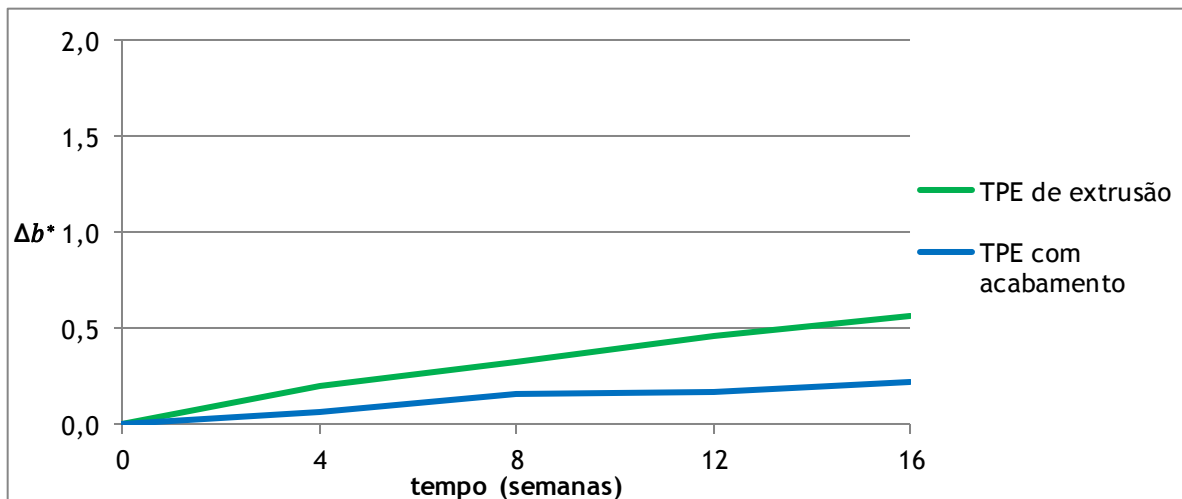


Figura 39. Variação de amarelecimento de amostras de material de TPE, no armazém.

De um modo geral, a descoloração obtida nestas amostras não foi muito evidente, mas foi superior na amostra sem acabamento.

Anexo 5 Estudo de reparação de materiais que sofreram avermelhamento

Realizou-se um estudo que visou obter um método alternativo, que não a exposição a luz natural ou radiação UV, à reparação de materiais poliméricos que sofreram avermelhamento. Este método alternativo passaria pela aplicação de uma solução, utilizando um spray, que reduzisse o nível de avermelhamento dos materiais avermelhados.

Visto que a descoloração dos materiais advém da oxidação, por diversos fatores, de antioxidantes fenólicos procurou-se utilizar soluções doadoras de protões, na tentativa de inverter esta oxidação. As classes de compostos que se identificam com este propósito são os alcoóis e ácidos, contudo estes são conhecidos por provocar a degradação dos materiais, nomeadamente o acabamento destes.

Foram utilizados então ácidos fracos existentes no laboratório da TMG Automotive, bem como uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 10 %, num material de PVU de cor branca, tipo Laminado.

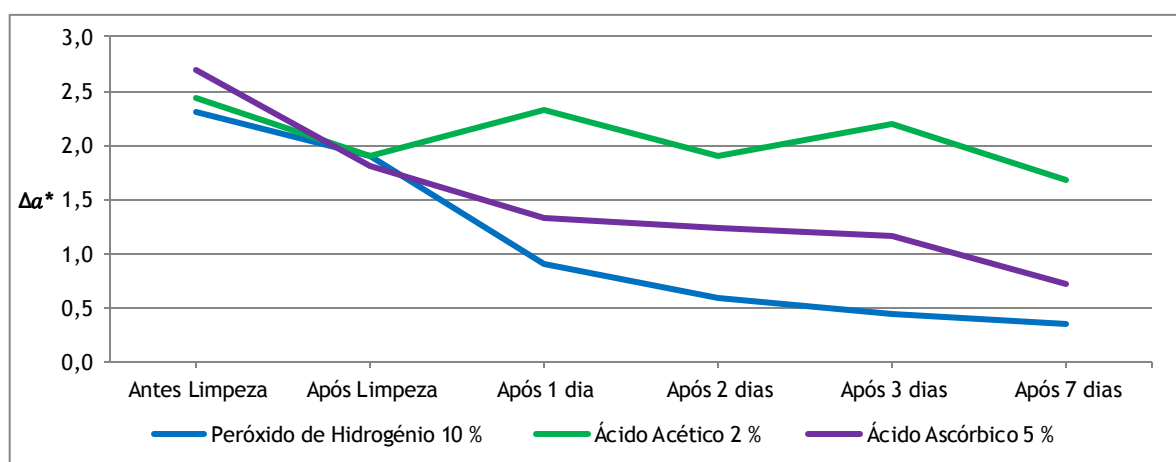


Figura 40. Evolução do avermelhamento para o mesmo material, no qual foram aplicadas diferentes soluções.

A solução que apresentou melhores resultados (Figura 40), isto é, maior redução de avermelhamento, foi a solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 10 %, contudo não removeu por completo a coloração vermelha.

Tendo em conta que o nível de avermelhamento inicial das amostras testadas não era muito elevado, testou-se também a aplicação da solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 10 % numa amostra de material de PVU, tipo Pelgon, que possuía um $\Delta a^* = 15,93$ (obtido após

72 horas do TMG 340). Após 7 dias da realização do ensaio a amostra apresentou um avermelhamento de $\Delta a^* = 2,36$.

Isto demonstrou que apesar de a aplicação da solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 10 % ser relativamente eficiente na remoção do avermelhamento, quando este é elevado, esta solução não o consegue remover na totalidade ou para níveis insignificantes, ao contrário da exposição à luz natural ou à radiação UV.

Anexo 6 Método de detecção de compostos fenólicos

Este método experimental teve como objetivo a detecção de compostos fenólicos presentes nas matérias-primas utilizadas nas formulações dos materiais.

Na Figura 41 encontra-se o mecanismo proposto para a reação em causa.

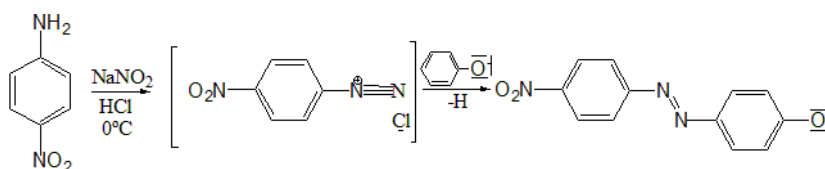


Figura 41. Mecanismo de reação proposto para a detecção de compostos fenólicos (retirado de [24]).

Foram utilizados como reagentes *p*-nitroanilina, em fase sólida, solução aquosa de NaNO_2 1 %, solução aquosa HCl 0,1 mol/L e solução aquosa NaOH 2 mol/L, sendo que a reação foi efetuada a 0 °C para que o composto *azo dye* formado permanecesse estável^[44].

As conclusões retiradas deste método baseiam-se na alteração de cor observável através da comparação visual entre a amostra final e a inicial, sendo esta indicativa da presença de compostos fenólicos na mesma.

Aplicou-se então este ensaio a cinco antioxidantes fenólicos disponíveis, sendo que dois pares destes são o mesmo antioxidante fenólico, contudo de diferentes fornecedores. As soluções de antioxidante fenólico foram preparadas dissolvendo este em acetonitrilo. Na Figura 42 encontram-se duas imagens, uma com as amostras antes da realização do ensaio (Figura 42a) e outra com amostras após a realização do ensaio (Figura 42b).

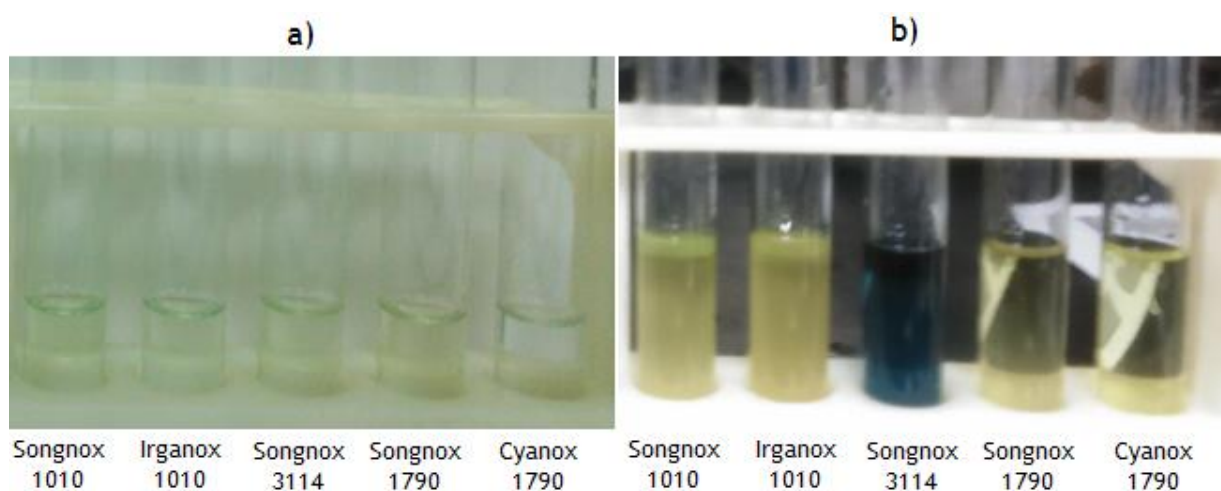


Figura 42. a): amostras antes da realização do ensaio; b): amostras após a realização do ensaio.

Como era esperado, todas as amostras alteraram a cor confirmando a presença de compostos fenólicos.

Anexo 7 Estudo relativo à evolução do avermelhamento

Realizou-se um estudo com o objetivo de avaliar a persistência da descoloração, nomeadamente do avermelhamento, em materiais poliméricos. Para isto submeteram-se várias amostras a sucessivos avermelhamentos e reduções dos mesmos. O avermelhamento foi atingido aplicando o método TMG 340 e a redução do avermelhamento foi atingido expondo as amostras à luz natural, procedimento que se repetiu três vezes consecutivas. As duas amostras testadas consistiram em material de PVU de cor branca, uma sem acabamento e outra com acabamento de PUR.

Na Figura 43 encontra-se representada a evolução do nível de avermelhamento ao longo das diferentes etapas do processo, sendo que se realizou a redução do avermelhamento expondo as amostras a 12 horas de exposição a luz natural, realizando medições de cor das mesmas após 7 e 12 horas de exposição.

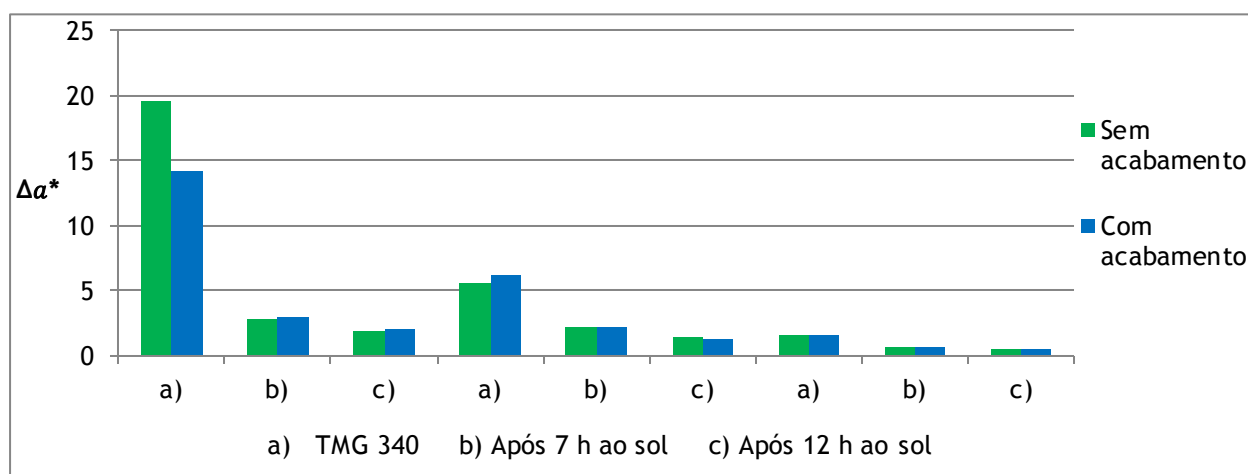


Figura 43. Evolução do nível de avermelhamento ao longo das diferentes etapas do processo.

Após sucessivos avermelhamentos e reduções dos mesmos observou-se a tendência de as amostras atingirem um menor nível de avermelhamento a cada TMG 340 aplicado, o que se justifica pelo facto de o avermelhamento se traduzir no consumo de antioxidantes fenólicos presentes no material. O facto de os antioxidantes fenólicos serem sucessivamente consumidos faz com que a sua concentração vá diminuindo no material ao longo do tempo, resultando na formação de cada vez menos compostos que originam a cor avermelhada. De salientar que a exposição à luz natural não envolve a inversão da reação que conduz ao avermelhamento, mas sim formação de outros compostos não coloridos.